Ital. Journal Feb 19 - 1870 Vol. 4
2170

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

QUATRIÈME SÉRIE.

1870.

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS.
Rue de Seine-Saint-Germain, 10, près l'Institut.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, BOUSSINGAULT,
REGNAULT ET WURTZ,

AVEC LA COLLABORATION DE

M. BERTIN.

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XIX.

PARIS,

VICTOR MASSON ET FILS, LIBRAIRES,

PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE.

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,

RUE DE SEINE-SAINT-GERMAIN, 10, PRÈS L'INSTITUT.

1870

WELLCOME INSTITUTE
LIBRARY

Coll.	WelMOmec
Coll.	
No.	

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

MÉMOIRE

SUR

LE TRAVAIL INTÉRIEUR DANS LES GAZ;

PAR M. ACHILLE CAZIN.

Communiqué à l'Académie des Sciences le 9 mars 1868.

INTRODUCTION.

Lorsque les parties d'un système matériel sont liées entre elles par des forces internes, tout changement dans la disposition de ces parties représente une certaine somme de travaux mécaniques élémentaires effectués dans l'intérieur du système.

Le travail élémentaire d'une partie est positif, si le déplacement de cette partie a lieu dans le sens de la force interne qui lui est appliquée, et négatif dans le cas inverse. Un travail intérieur positif est donc l'effet des forces internes, agissant comme forces motrices, et un travail intérieur négatif est l'effet de ces forces, agissant comme résistances.

Tous les phénomènes physiques et chimiques connus conduisent à regarder un corps comme un assemblage de

molécules, et par suite on peut appliquer les considérations qui précèdent aux molécules liées entre elles par des forces internes. Dans les corps solides et liquides les forces internes ne sont pas simplement attractives. Un travail moléculaire positif représente tantôt une augmentation de densité, tantôt une diminution. Quand la glace fond, la densité augmente; or il est certain que la cohésion diminue, et que la fusion représente un travail intérieur négatif. L'action mutuelle de deux molécules d'eau n'est donc pas une force dirigée suivant la ligne de leurs centres et dépendant seulement de leur distance. La recherche du signe du travail intérieur dans un changement d'état donné est évidemment d'une très-grande importance pour l'établissement d'une loi des forces moléculaires. La théorie mécanique de la chaleur nous donne un moyen de découvrir ce signe dans un grand nombre de cas.

Il est bien admis aujourd'hui que dans un système matériel un travail positif occasionné par l'emploi de la chaleur seule est corrélatif de l'apparition d'un nombre de calories proportionnel à ce travail, et qu'un travail négatif est corrélatif de la disparition d'un tel nombre de calories. En disant que le travail est converti en chaleur dans le premier cas, et la chaleur en travail dans le second, on exprime cette corrélation d'une manière commode pour en tirer les conséquences. Si donc un corps éprouve un changement tel, qu'il y ait un travail intérieur effectué et une quantité de chaleur disparue, sans que rien nous révèle un autre phénomène mécanique ou thermique, ce travail devra être négatif. C'est ce qui arrive dans la fusion de la glace, lorsqu'elle est occasionnée par la disparition d'une certaine quantité de chaleur provenant des corps extérieurs, et que nulle pression n'est exercée à la surface de la glace. Dans le cas plus général où la chaleur disparaît au dehors tandis que de la chaleur apparaît dans le corps, et qu'il effectue un travail externe et un travail interne à la fois, on déduira

de la mesure des trois premières quantités la valeur et le signe de la dernière.

Dans les gaz on ne considère habituellement que le travail externe, et on a de la peine à concevoir des forces moléculaires attractives; on s'est longtemps figuré ces corps comme des assemblages de molécules se repoussant mutuellement; c'était une manière d'expliquer leur expansibilité; et on attribuait cette répulsion au calorique, à l'époque où cet agent était invoqué pour interpréter les effets de la chaleur. La théorie mécanique de la chaleur rejette cette explication, et conduit à d'autres hypothèses sur la constitution des gaz. En imaginant que les molécules des gaz soient douées de certains mouvements, on explique aisément l'expansibilité et les principales propriétés de ces sortes de corps. Bien que ces hypothèses ne puissent être l'expression de la vérité, tant qu'elles sont imaginées dans le but d'expliquer des lois approximatives telles que celles de Mariotte et de Gay-Lussac, elles sont néanmoins fort importantes, parce qu'elles nous détachent des anciennes idées, et elles préparent certainement d'autres hypothèses plus complètes, qui seront suggérées par la connaissance plus approfondie des phénomènes.

C'est donc surtout à l'expérience qu'il convient de recourir, si l'on veut avoir quelques notions exactes sur le travail dans les gaz. Comme tout porte à penser que dans ces corps les forces moléculaires sont simplement dirigées suivant les lignes des centres, on peut penser qu'elles sont soumises à une loi plus simple que dans les corps solides et liquides, et espérer que cette loi sera plus facile à découvrir.

Plusieurs recherches expérimentales ont été faites sur ce sujet; mais, soit parce qu'elles ont conduit à regarder le travail intérieur des gaz comme très-faible, soit parce qu'elles n'ont pas paru assez concluantes, plusieurs auteurs qui ont développé la théorie mécanique de la chaleur n'ont appliqué ses principes qu'à un état gazeux idéal, défini par

l'absence complète de tout travail intérieur, ou bien sous une autre forme, par les lois de Mariotte et de Gay-Lussac. Il résulte de là que les formules données pour les gaz sont loin de représenter les phénomènes réels et qu'il est souvent difficile d'apprécier le degré d'approximation que comporte leur emploi. Cela n'a sans doute pas une grande importance pour les applications techniques ; mais, au point de vue spéculatif, je crois qu'il est très-important d'abandonner tout à fait des formules dont l'inexactitude est certaine.

Je vais essayer de rappeler brièvement sur quels faits repose l'idée du travail intérieur dans les gaz.

Lorsqu'on applique les principes de la théorie mécanique de la chaleur aux gaz, en admettant qu'il ne s'y produit jamais de travail intérieur, on démontre que le gaz suit les lois de Mariotte et de Guy-Lussac ([1]). Or les deux principes fondamentaux de cette théorie sont:

1° Le principe de l'équivalence de la chaleur et du travail, indiqué pour la première fois par M. Marc Seguin en France ([2]), développé par le Dr Mayer en Allemagne ([3]) et démontré expérimentalement d'abord par M. Joule en Angleterre (1843), puis par un grand nombre de physiciens français et étrangers : ce principe ne saurait être mis en doute aujourd'hui, et les divergences d'opinions ne concernent que la valeur numérique du rapport d'équivalence ;

2° Un principe dont la conception est due à Sadi Carnot (1824), à une époque où le principe précédent n'était pas connu, et qui a été ensuite rectifié par M. W. Thomson en Angleterre (1849) et M. Clausius en Allemagne (1850). Ce principe a été généralement regardé comme distinct du pre-

---

([1]) Bourget, *Théorie mathématique des effets dynamiques de la chaleur donnée à un gaz permanent.* (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. LVI; 1859.)

([2]) Marc Seguin, *De l'influence des chemins de fer*; 1839.

([3]) Jules-Robert Mayer, *Remarques sur les forces de la nature inanimée.* (*Annalen der Chemie und Pharmacie* de Wöhler et Liebig, t. XLII; 1842.)

mier; n'étant pas susceptible d'une vérification expérimentale directe, il constituait une sorte de postulatum dont l'exactitude était démontrée par la vérification expérimentale de toutes ses conséquences. M. Clausius l'a en effet démontré en combinant le principe de l'équivalence avec le principe suivant qu'il a admis comme axiome : La chaleur ne peut passer d'elle-même, c'est-à-dire sans qu'il y ait en même temps conversion de travail en chaleur, ou *vice versâ*, d'un corps dans un autre dont la température est plus élevée.

M. W. Thomson a substitué à ce principe le suivant qu'il a pris aussi pour axiome : Il est impossible d'obtenir du travail à l'aide de la chaleur d'un corps sans disposer d'un autre corps à une température inférieure, qui lui prenne une partie de cette chaleur. Ces deux principes ne constituent pas de véritables axiomes ; ce sont plutôt des faits d'expérience. Récemment M. Hirn a donné une nouvelle démonstration du deuxième principe fondamental, par laquelle il cherche à le déduire du premier principe, sans faire aucune hypothèse ([1]); mais lors même que cette démonstration reposerait, comme celle de M. Rankine, sur quelque hypothèse, la vérité du deuxième principe fondamental ne saurait être mise en doute, puisque toutes ses conséquences ont jusqu'à présent été vérifiées par l'expérience.

Les bases de la théorie mécanique étant parfaitement justifiées, il reste à savoir si les lois de Mariotte et de Gay-Lussac le sont aussi suffisamment. Or les célèbres expériences de M. Regnault démontrent leur inexactitude. Elles ne peuvent être acceptées avec une approximation convenable que pour les gaz non liquéfiables, et elles doivent être rejetées complétement, même dans les applications techniques, pour les autres gaz et pour les vapeurs surchauffées, dont l'emploi dans les moteurs thermiques

---

([1]) G.-A. Hirn, *Mémoire sur la Thermodynamique*. (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. X, p. 32; mai 1867.)

ne peut manquer de se répandre, maintenant que les succès de M. Hirn dans cette voie sont bien avérés ([1]).

Les expériences de M. Regnault et toutes celles qui ont suggéré les deux principes fondamentaux de la théorie mécanique conduisent donc à admettre l'existence du travail intérieur dans les gaz.

Il nous reste à examiner les démonstrations directes de cette propriété des gaz.

Tout le monde connaît aujourd'hui une célèbre expérience de M. Joule, dans laquelle un réservoir contenant du gaz comprimé est mis en communication avec un second réservoir vide ([2]). Il est évident que le gaz éprouve alors un changement de volume et de pression, sans qu'il y ait aucun travail externe effectué. Conséquemment un travail intérieur négatif sera accompagné de la disparition d'une certaine quantité de chaleur, et si, les réservoirs étant environnés d'eau, on observe un abaissement de température, on devra en conclure que l'opération donne lieu à un tel travail. Théoriquement cette méthode expérimentale est irréprochable, mais elle n'a pas assez de sensibilité. Aussi ne donne-t-elle pas de résultats définitifs. On en a conclu naturellement que le travail intérieur des gaz est négligeable.

M. Hirn a essayé d'augmenter la sensibilité de l'appareil en le transformant en une sorte de thermomètre à gaz ([3]). Pour cela il prit un cylindre divisé en deux compartiments à l'aide d'une membrane et y adapta un manomètre à huile. Le gaz étant d'abord à la même pression dans les deux compartiments et dans le manomètre, il ferma ce dernier et fit passer le gaz, à l'aide d'une pompe, de l'un

---

([1]) *Recherches expérimentales sur les machines à vapeur;* par M. G. Leloutre. (*Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse;* 1866.)

([2]) *Philosophical Magazine;* mai 1845.

([3]) G.-A. Hirn, *Exposition analytique et expérimentale de la Théorie mécanique de la Chaleur*, p. 52; 1865.

des compartiments dans l'autre. Puis il fit crever la membrane par la chute d'un poids, et ouvrit immédiatement le manomètre. Il ne put observer de déplacement dans les niveaux du liquide manométrique, de sorte que l'appareil ne révélait ni création ni disparition de chaleur. On verra dans la suite de ce Mémoire quelle est la complication du phénomène ; je ferai seulement observer ici que MM. Joule et Hirn ne cherchaient à observer que l'effet thermique final.

C'est aussi pour rechercher l'effet final qu'on a appliqué à ce phénomène les formules de la théorie thermodynamique. M. Bauschinger a publié un grand travail sur cette question (1). Mais il a admis les lois de Mariotte et de Gay-Lussac et par suite toutes les formules qu'il a données ne sont pas vérifiées par l'expérience.

En n'admettant pas les lois de Mariotte et Guy-Lussac, MM. Joule et Thomson ont calculé l'effet thermique final dont il s'agit (2). Ils ont trouvé qu'il devait y avoir un abaissement de température de $2^{\circ},8$ pour de l'air comprimé à 21 atmosphères lorsqu'il s'était écoulé dans un second vase vide de même capacité que le premier. Quant à l'effet thermométrique produit dans l'eau environnant l'appareil, il devait être seulement $0^{\circ},003$, quantité presque inappréciable.

Il existe une autre méthode pour observer les effets thermiques qui accompagnent la détente d'un gaz, lorsque le travail externe est nul ou au moins très-faible, et que l'action calorifique extérieure est négligeable. Elle a été employée par MM. Joule et Thomson pour divers gaz (3) et

---

(1) Bauschinger, *Schlömilch's Zeitschrift für Mathematik und Physik*, t. VIII.

(2) *Transactions de la Société Royale de Londres*, t. CXLIV, 2e partie, p. 344; 1854.

(3) *Transactions de la Société Royale de Londres*, t. CXLIII et CXLIV; 1854.

par M. Hirn pour la vapeur d'eau ([1]). Le gaz comprimé s'écoule dans l'atmosphère sous une pression constante, en traversant un ou plusieurs petits orifices. Il rencontre à une certaine distance de l'orifice un réservoir thermométrique convenablement abrité et l'écoulement est maintenu assez longtemps pour que le thermomètre devienne stationnaire. On observe toujours un abaissement de température. MM. Joule et Thomson ont trouvé des résultats concordant avec les formules de la thermodynamique; pour l'acide carbonique l'abaissement était de 8°,33 pour un excès de pression de 6,95 atmosphères, à la température ordinaire. Pour la vapeur d'eau à la température de 244 degrés et avec un excès de pression de 6 atmosphères, M. Hirn a observé 233 degrés après la détente, par conséquent un abaissement de température de 11 degrés. Il a aussi trouvé un accord satisfaisant entre ses résultats et les formules auxquelles il avait été conduit.

Cette méthode n'est pas à l'abri de toute objection; on la verra discutée complétement dans la suite de ce Mémoire.

Ces deux méthodes sont certainement très-propres à nous révéler l'existence de forces moléculaires attractives dans les gaz. Mais dans la pratique une foule de circonstances peuvent compliquer les phénomènes, et il m'a semblé qu'il ne serait pas inutile de les soumettre à de nouvelles épreuves. Les expériences que je vais décrire montreront comment s'opère la détente dans le cas de deux réservoirs. Elles forment une suite aux expériences que j'ai décrites dans les *Annales de Chimie et de Physique* ([2]). J'avais alors observé le passage du gaz d'un des réservoirs dans l'autre, lorsque l'excès de pression était assez faible, et j'avais imaginé une méthode pour reconnaître quel était

---

([1]) G.-A. Hirn, *Exposition analytique et expérimentale de la Théorie mécanique de la Chaleur*, p. 177; 1865.

([2]) A. Cazin, *Essai sur la détente et la compression des gaz sans variation de chaleur*. (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVI, p. 206; 1862.)

à chaque instant l'état du gaz pendant le passage. En employant aujourd'hui une méthode analogue, j'ai réussi à observer toutes les particularités de l'écoulement du gaz sous une assez forte pression. Cette méthode diffère donc essentiellement de celles qui sont ordinairement employées. Au lieu de chercher simplement la pression qui s'établit après que le mouvement du gaz a complétement cessé, j'ai cherché la pression à diverses époques déterminées pendant le mouvement même, et de la comparaison de plusieurs observations j'ai déduit l'époque approximative de la cessation du mouvement et la pression du gaz à cette époque. C'est évidemment la méthode qu'il convient d'employer toutes les fois qu'il s'agit d'observer un phénomène temporaire dans lequel les quantités que l'on veut mesurer varient assez rapidement avec le temps. Par cet artifice, des phénomènes aussi fugitifs que les mouvements d'une masse gazeuse sont rendus accessibles à l'observation.

Je consacrerai la première Partie de ce Mémoire à la description des expériences et à la conclusion immédiate qu'on peut en tirer, sans avoir recours à aucune théorie mathématique. Dans la seconde Partie j'appliquerai à l'explication des faits observés les formules de la thermodynamique.

PREMIÈRE PARTIE.

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES.

§ I. — *Principe de la méthode.*

Le gaz est renfermé dans deux réservoirs à la même température, réunis par un gros robinet ; l'un d'eux peut communiquer avec un manomètre à air libre. Le robinet étant ouvert, la communication avec le manomètre est d'abord établie ; puis on ferme le robinet, on interrompt la communication avec le manomètre, et on fait passer à

l'aide d'une pompe une partie du gaz de l'un des réservoirs dans l'autre. Pour faire une expérience, on ouvre le robinet; le gaz comprimé se met en mouvement, et on établit la communication avec le manomètre, à une époque *connue* à partir du moment où l'ouverture du robinet a commencé. On suit le déplacement du niveau du liquide manométrique, et on note ses positions successives à des époques également connues. On peut ainsi tracer une courbe dont les abscisses mesurent les temps, et dont les ordonnées mesurent les excès positifs ou négatifs de la pression hydrostatique du liquide en mouvement sur la pression finale et stationnaire du liquide revenu au repos. On obtient généralement, quand certaines conditions sont satisfaites, une courbe *abcde* (*fig.* 1, *Pl. I*).

L'abscisse *oa* indique le temps écoulé depuis l'ouverture du robinet jusqu'à celle du manomètre; la portion de courbe *abc* indique que la pression variable du gaz était d'abord inférieure à la pression finale p'; la portion *cde* indique que cette pression est devenue ensuite supérieure et qu'elle a décru lentement jusqu'à p'. On fait une série d'expériences en changeant le temps *oa*, toutes les autres circonstances restant les mêmes; ce qui change la position des points singuliers de la courbe; et de la comparaison des diverses courbes appartenant à la même série, on déduit la succession des pressions que le gaz possédait pendant le mouvement dans le réservoir qui communiquait avec le manomètre.

§ II. — *Description de l'appareil.*

Les réservoirs de métal A et B [1] (*fig.* 2), réunis par un gros robinet de laiton C, sont fixés horizontalement sur

---

[1] Le réservoir A était en cuivre; il avait une capacité de $8^{l},923$ à 18 degrés.

Le réservoir B était en zinc très-fort; des cercles de fer étaient soudés à l'intérieur; la capacité était de $33^{l},805$ à 15 degrés; enfin le canal de communication contenait $0^{l},140$.

un support solide ; ils sont à double enveloppe, et une circulation d'eau assure la constance de la température de leurs parois ; les tubulures de ces réservoirs sont de dimensions telles que l'écoulement du gaz se fait par un canal court et large (longueur 28 centimètres, diamètre minimum 4 centimètres). De chaque côté du robinet sont soudés des tuyaux D, E munis de robinets et de raccords à collier pour établir diverses communications. L'axe de la clef du gros robinet C est maintenu horizontal par un support en fer F, fixé sur la table qui soutient tout l'appareil. On manœuvre ce robinet à l'aide d'un levier GG.

Pour introduire le gaz dans les réservoirs, on fait le vide, en se servant de la tubulure H par exemple ; puis on fait entrer le gaz en le desséchant, et l'on répète une seconde fois cette double opération selon l'usage.

La tubulure I fait communiquer le réservoir A avec le manomètre à air libre KK. On mesure la hauteur du mercure de ce manomètre à l'aide d'une règle de cuivre ayant 4 mètres de hauteur, divisée en millimètres, fixée verticalement le long de la branche ouverte du manomètre et portant deux verniers.

La tubulure L fait communiquer le réservoir B avec le manomètre MM à air libre ; on mesure la différence de niveau avec un cathétomètre.

Aux tuyaux IK, LM s'adaptent, à l'aide de tubes à trois branches, les tuyaux NO, PO, aboutissant à une pompe à gaz. Cette pompe sert à faire passer une partie du gaz du réservoir B dans le réservoir A.

Le manomètre destiné à suivre le changement de pression du gaz pendant la détente est formé d'un tube de verre à deux branches verticales QQ ; l'une des branches porte un renflement cylindrique, dans lequel reste toujours le niveau intérieur du liquide ; on suit les déplacements du niveau extérieur le long d'une échelle verticale. Le liquide varie avec la nature du gaz. La communication de ce manomètre

avec les réservoirs s'établit par l'intermédiaire de la pièce R solidement fixée sur la table; elle se compose d'un petit cylindre de cuivre divisé en deux compartiments et contenant une soupape conique dont la tige traverse une boîte à cuirs (*fig.* 3). Le compartiment supérieur communique avec la tubulure S du réservoir B (*fig.* 2), et le compartiment inférieur communique avec le manomètre Q. La soupape est naturellement fermée par la pression d'un ressort, et pour l'ouvrir il faut appuyer assez fortement sur sa tige. Cette soupape doit être ouverte à un instant déterminé après l'ouverture du robinet C. Pour cela l'axe de ce robinet porte une sorte de came qui vient s'appuyer sur la tige de la soupape R lorsque le robinet C est complétement ouvert. On fait donc communiquer le manomètre Q avec le réservoir B à diverses époques en manœuvrant plus ou moins vite le gros robinet.

Il reste maintenant à décrire la partie de l'appareil qui sert à la mesure du temps.

Une bande de papier (*fig.* 2) est déroulée du rouleau *a* et enroulée sur le rouleau *b* par la descente d'un poids. Le mouvement est rendu à peu près uniforme par les ailettes *d*. La bande de papier est guidée par les deux petits rouleaux *e*, *f*. Un pinceau *g* s'appuie sur le papier et y trace une ligne droite, s'il est immobile. Le pinceau est porté par une lame élastique *h*, à laquelle est adaptée l'armure *i* d'un électro-aimant. Au moment où l'on ferme le circuit, la trace du pinceau sur le papier change de position, et il est aisé de déduire de ce changement l'époque de la fermeture du circuit.

Il faut d'abord marquer sur le papier l'instant où l'ouverture du robinet C a commencé. A cet effet la partie postérieure de ce robinet porte une tige de métal *l*, que le robinet entraîne avec lui, et qui communique avec un des pôles de la pile par les fils conducteurs *lmnop*. Lorsque le robinet commence à s'ouvrir, la tige *l* vient plonger dans

du mercure *q*, qui communique avec l'autre pôle de la pile par les fils *qvks*. Le circuit est fermé à cet instant et le pinceau se déplace.

Il faut ensuite marquer sur le papier l'instant où le manomètre Q communique avec le réservoir B. A cet effet la tête de la tige de la soupape R repose sur un petit levier *tm*, qui soutient une tige de fer plongée dans du mercure *n*. Tant que la soupape R n'est pas ouverte, le circuit est fermé ; mais au moment où le robinet C ouvre cette soupape, la tige de fer *m* est soulevée et cesse de toucher le mercure ; le courant cesse donc de passer, et le pinceau *g* revient à sa position initiale.

Il faut enfin noter les positions du niveau dans le manomètre Q à des époques connues. A cet effet l'observateur suit de l'œil le niveau et en même temps qu'il lit le numéro de la règle devant laquelle se trouve le niveau, il plonge dans le mercure *o* l'extrémité *u* du rhéophore *vu*. Il ferme ainsi le circuit *upskvu* pendant un instant seulement, et le déplacement du pinceau laisse une trace sur le papier. Pour mesurer le temps écoulé entre deux déplacements du pinceau, il suffit de mesurer la distance des traits correspondants du papier et de connaître le mouvement de ce papier.

Ce mouvement n'étant pas tout à fait uniforme, on déterminait sa loi par quelques expériences particulières. Pour cela on faisait descendre le poids moteur, et on fermait le circuit de l'électro-aimant, de cinq en cinq secondes par exemple, depuis le départ du poids. On savait ainsi à quelles époques correspondaient les déplacements successifs du pinceau marqués sur la bande de papier, et cette sorte de graduation servait ensuite à mesurer les temps dans chaque expérience avec une exactitude suffisante.

Dans plusieurs séries on a remplacé le réservoir de métal B par une bonbonne de verre de capacité double ($60^{lit},617$)

la circulation d'eau était alors impossible, et on opérait soit en enveloppant les deux réservoirs d'une couche épaisse de sciure de bois, soit en les laissant découverts. Il y avait dans ces cas une cause d'irrégularités résultant de l'inégalité de température des deux réservoirs. Mais ces irrégularités ont peu d'importance dans les séries dont il s'agit.

§ III. — *Marche d'une expérience.*

Le robinet C (*fig.* 2) est ouvert, et la pression du gaz contenu dans les réservoirs diffère peu de la pression atmosphérique : on ouvre pendant un instant la soupape R, et on laisse s'établir les niveaux dans le manomètre Q. On ferme le robinet C et la soupape. Avec la pompe on fait passer du gaz du réservoir B dans le réservoir A, et quand la température est stationnaire, on mesure la pression p_1 au manomètre K, et la pression p_2 au manomètre M. On ferme les robinets r, r'' afin que le gaz contenu dans les manomètres soit séparé de celui que contiennent les réservoirs, et qu'il ne trouble pas la détente ; sans cette précaution, les effets observés pendant la détente dépendraient du mouvement du gaz dans les tuyaux LNO, IPO, et il serait impossible d'obtenir un résultat précis.

Après ces préparatifs, on met la bande de papier en mouvement ; un aide ouvre le robinet C, et inscrit les diverses positions du niveau extérieur du liquide contenu dans le manomètre Q, à mesure qu'on les lit à haute voix sur l'échelle de ce manomètre, en fermant au même instant le circuit de l'électro-aimant. On note particulièrement le point le plus bas et le point le plus haut qui sont atteints par le niveau.

En général ce niveau ne revient pas exactement à sa position initiale, parce qu'il reste du gaz dans la pompe et dans les manomètres ; mais la différence n'est pas très-grande, et le manomètre Q est suffisamment réglé comme

il a été dit. Quand on fait plusieurs expériences consécutives, le niveau final se retrouve d'ailleurs au même point que dans la première, pourvu qu'il n'y ait ni fuite dans l'appareil, ni changement dans la température et la pression extérieures. La condition essentielle d'une bonne expérience consiste en ce que le niveau initial soit voisin du niveau final.

On mesure la température extérieure et la pression atmosphérique pour compléter les observations. D'après la position du niveau final, on connaît la pression p' qui s'établit dans les réservoirs, lorsque tout mouvement a cessé et que les réservoirs ont repris la température ordinaire. On sait ainsi que le gaz a subi une détente sous un excès de pression $p_1 - p_2$ sans travail extérieur, qu'il a atteint finalement la pression p', et qu'avant d'atteindre cette pression, il a eu une pression variable p qu'il faut déduire des variations observées du niveau dans le manomètre Q.

C'est pour trouver cette pression variable qu'on construit la courbe définie dans le § I, et dont la forme générale est représentée sur la *fig.* 1. Les abscisses de cette courbe sont calculées à l'aide des traces laissées par le pinceau sur la bande de papier, et ses ordonnées, à l'aide des différences de niveau observées sur le manomètre Q, qui correspondent à ces traces. Soient H' la différence de niveau finale, qui correspond à la pression p', et H la différence observée à une époque t, l'excès positif ou négatif $H - H' = h$ est l'ordonnée correspondante à l'abscisse t.

Je vais faire voir comment on peut déduire la succession des valeurs de p de la comparaison des diverses courbes qu'on obtient en changeant seulement le temps compris entre l'ouverture du robinet C et celle de la soupape R, temps que je désignerai par θ.

§ IV. — *Discussion d'une série d'expériences. — Comment varie la pression pendant la détente.*

Les expériences d'une même série sont celles où l'on a conservé à peu près les mêmes valeurs de p_1, p_2 et où l'on a changé seulement la valeur de l'intervalle de temps θ compris entre l'ouverture du gros robinet C et l'ouverture de la soupape R. En réalité la courbe construite pour chaque expérience varie avec p_1 et p_2, pour la même valeur de θ. Mais comme les ordonnées ne représentent que l'excès h de la différence de niveau variable H sur la différence finale H', de petits changements dans les valeurs de p_1, p_2 ne produisent pas d'effet appréciable : ce qui dispense d'une réduction à des valeurs constantes de p_1, p_2.

Voici une série effectuée sur l'air sec. Le liquide contenu dans le manomètre Q était de l'acide sulfurique. Les valeurs de h sont donc mesurées par des hauteurs de ce liquide évaluées en millimètres.

Série I (novembre 1867).

Air sec. — Réservoir B de métal.

$p_1 = 3^{atm},84$. $p_2 = 0^{atm},22$. Température comprise entre 7 et 11 degrés.

Courbes.										
A	$\theta = 0^s,5$ $t =$	3,1	7,7	14,6	20,8	37	57	»	...	120
	$h = +13^{mm}$	−136	−42	+10	+16	+10	+6	»	...	0
B	$\theta = 0,7$	2,7	6,8	11,7	16,3	22,7	34	47	...	120
	$h = +30$	−108	−20	+20	+25	+20	+10	+5	...	0
C	$\theta = 1,1$	»	7,5	13,2	17,3	28,5	37	54	...	120
	$h = +29$	−126	−35	+19	+25	+14	+9	+4	...	0
D	$\theta = 3$	4,9	9	13,9	17,5	23,2	35	47	...	120
	$h = +22$	−54	0	+25	+26	+20	+10	+5	...	0
E	$\theta = 3,6$	5,2	9,5	14,1	17,3	20,9	29	46	...	120
	$h = -1$	−41	+7	+27	+30	+27	+17	+7	...	0
F	$\theta = 4$	5,4	8,9	11,4	15	19,9	22,8	42	...	120
	$h = -1$	−25	+12	+27	+32	+27	+22	+7	...	0
G	$\theta = 4,1$	5,6	10	13,5	16,6	21,2	29,3	39	...	120
	$h = +25$	−2	+30	+34	+30	+20	+10	+5	...	0
H	$\theta = 4,3$	5,7	10	13,7	19,6	26,1	39	54	...	120
	$h = +12$	−7	+27	+35	+27	+17	+7	+2	...	0
I	$\theta = 5$	8,6	10,9	13,7	18,6	22,9	32	41	...	120
	$h = -7$	+17	+28	+32	+27	+22	+12	+7	...	0

On a rassemblé sur la *fig.* 4 six de ces courbes seulement pour ne pas la surcharger. Dans les *fig.* 4, 6, 7, 8 une division représente une seconde dans le sens des abscisses, et 1 centimètre dans le sens des ordonnées.

On voit nettement sur la figure comment les courbes se succèdent, à mesure que le temps θ augmente. Pour une petite valeur de θ (courbe A) la ligne s'abaisse rapidement pendant trois secondes, jusqu'à $h = -136^{mm}$, puis elle remonte plus lentement, dépasse l'axe des abscisses jusqu'à $h = +16^{mm}$ et redescend très-lentement jusqu'à $h = 0$.

Pour une valeur plus grande de θ (courbe E) la ligne s'abaisse pendant deux secondes, jusqu'à $h = -41^{mm}$; puis elle remonte d'abord parallèlement à la précédente, atteint $h = +30^{mm}$, et va se confondre plus loin avec la courbe A.

La séparation de ces courbes tient évidemment à ce que le liquide manométrique n'indique pas instantanément la pression du gaz, et que le niveau est plus ou moins en retard suivant qu'il a dû parcourir un chemin plus ou moins long avant d'atteindre la position qui convient à l'équilibre.

Supposons en effet que la variation de la pression réelle du gaz soit représentée par la ligne ghi (*fig.* 5). Quand on ouvre la soupape du manomètre, le liquide indiquerait $h = -fg$, s'il pouvait se mouvoir instantanément et si la pression du gaz restait invariable. Mais pendant que le liquide se meut, la pression du gaz croît, et quand le niveau indique $h = -kb$, la pression correspond au point l. Le point b est évidemment plus haut que le point g, et il est aussi plus bas que le point l, à cause de l'impulsion reçue par le liquide. Le niveau remonte ensuite jusqu'à ce que la colonne manométrique fasse équilibre à la pression du gaz, ce qui ne peut avoir lieu qu'après un certain temps.

Ouvrons la soupape après un temps $of' > of$. Au lieu d'indiquer instantanément $h = -f'g'$, il indique seule-

ment $h = -k'b'$, et le point b' est moins écarté des points g' et l' que précédemment, parce que l'impulsion et la raréfaction initiale $f'g'$ ont été moins grandes; de plus la durée $f'k'$ de la dépression est moindre aussi que fk, parce que $k'b' < kb$. La courbe $b'c'$ est donc plus rapprochée de ghi que la courbe bc et elle va la rejoindre plus tôt.

On verra dans le paragraphe suivant plusieurs observations qui confirment cette interprétation. J'ai tracé sur la *fig.* 4 la ligne XX à laquelle se rapportent le mieux possible les expériences de la série I. Elle représente approximativement la loi de la pression variable du gaz pendant la détente, à partir de $0^s,5$. Plusieurs autres expériences, dans lesquelles la valeur de θ a été moindre, m'ont montré que les courbes diffèrent très-peu de la courbe A jusqu'à $\theta = 0^s,1$. Je n'ai pas fait d'observations au-dessous de cette durée.

Il résulte de cette discussion que si l'on représente par op_1 (*fig.* 5) l'excès positif de la pression du gaz comprimé dans le réservoir A sur la pression finale p', par op_2 l'excès négatif de la pression du gaz raréfié dans le réservoir B sur cette même pression finale, la succession des pressions dans chacun des réservoirs est représentée par des courbes de la forme p_1ghie, p_2ghie.

L'abscisse of est inférieure à $0^s,1$. Pendant ce temps très-court le gaz comprimé s'élance brusquement dans le réservoir B, y comprime le gaz qui s'y trouve, et l'égalité de pression s'établit dans tout l'appareil. A partir de ce moment la pression commune aux deux réservoirs croît d'abord assez rapidement, atteint un maximum, environ après quatorze secondes et décroît ensuite très-lentement pour devenir stationnaire après deux minutes. La pression finale est supérieure de 14 centimètres au moins (acide sulfurique) à la pression qui existait au moment où la détente a cessé, et inférieure de 3 centimètres au maximum de la pression variable.

C'est pendant la période *ghi* que s'accomplissent les phénomènes mécaniques et thermiques qui nous intéressent. Ils sont dus, au moins en partie, aux propriétés du gaz et à l'action des parois, qui ne saurait être négligeable pendant toute la durée du phénomène. Mais avant d'en chercher l'explication, il faut multiplier les expériences, examiner attentivement les diverses circonstances qui paraissent pouvoir exercer quelque influence soit sur la grandeur, soit sur le sens des effets.

§ V. — *Influence de la nature du liquide contenu dans le manomètre.*

La plupart des expériences relatives aux circonstances accessoires ont été faites dès les débuts de cette série de recherches. Elles m'ont graduellement conduit à la découverte des faits décrits dans le paragraphe précédent. Si je ne suis pas dans mon exposition l'ordre chronologique, c'est afin d'établir d'abord la méthode expérimentale dans son ensemble. Les détails qui suivent prouveront, je l'espère, que j'ai évité soigneusement de me laisser diriger dans ces recherches par des idées préconçues; je ne tirerai de conclusions qu'après avoir résolu plusieurs questions qui se sont présentées successivement à mon esprit.

Pour examiner s'il y avait influence de la nature du liquide, il suffisait de faire deux séries d'expériences dans les mêmes conditions, avec la même valeur de θ, le manomètre Q contenant d'abord de l'acide sulfurique, puis de l'eau par exemple. Dans ce dernier cas on a recouvert le niveau intérieur d'une petite couche d'essence de térébenthine pour éviter l'influence de la vapeur d'eau. Le réservoir B était formé, dans ces deux séries, par la bonbonne de verre.

Série II (août 1867).

Hydrogène sec. — Réservoir B de verre. — Manomètre à acide sulfurique communiquant avec la tubulure H′ (*fig.* 2).

$p_1 = 3^{atm},89$. $p_2 = 0^{atm},55$. Température comprise entre 24°,6 et 25°,1.

$\theta = 0^s,10$	$t = 1,9$	6	10	13	19	25	...	60
$h = -1^{mm}$	−61	−11	+4	+5	+4	+2	...	0
$\theta = 0,13$	2,4	5,4	8,9	13,5	19	22	...	60
$h = 0$	−67	−25	−1	+4	+3	+3	...	0
$\theta = 0,15$	2	4,8	7,3	11	14	»	...	60
$h = -14$	−67	−25	−9	+1	+3	»	...	0
$\theta = 0,18$	2,1	5	8	11,9	17	24	...	60
$h = -1$	−61	−22	−1	+6	+4	+2	...	0
$\theta = 0,19$	2	5,3	8,6	11,9	19	24	...	60
$h = +9$	−59	−15	0	+4	+2	+1	...	0
$\theta = 0,2$	2,1	5,6	8,4	13,3	17,9	24	...	60
$h = +1$	−64	−16	−1	+5	+4	+3	...	0
$\theta = 0,21$	2,1	4,8	6,8	9,3	12,6	19	...	60
$h = -3$	−63	−24	−8	+2	+5	+2	...	0
$\theta = 0,52$	2,2	5,4	9,9	13,2	17,3	24	...	60
$h = 0$	−64	−17	+4	+5	+3	+1	...	0
$\theta = 0,59$	2,1	5,2	9	12	17	24	...	60
$h = 0$	−63	−17	+4	+6	+4	+2	...	0
$\theta = 0,74$	2,2	5,3	8,3	10,5	20	25	...	60
$h = -16$	−61	−13	+2	+7	+2	+1	...	0
$\theta = 0,96$	2,6	9	12,9	19,2	»	24	...	60
$h = -1$	−56	+3	+6	+3	»	+2	...	0
$\theta = 1,2$	2,6	7,4	11	18,6	»	27	...	60
$h = -1$	−41	0	+6	+4	»	+2	...	0
$\theta = 2,5$	3,6	»	12,1	»	»	27	...	60
$h = -4$	−18	»	+6	»	»	+1	...	0
$\theta = 2,7$	3,9	8,7	12,1	16,4	»	23	...	60
$h = -4$	−23	+4	+6	+4	»	+2	...	0

Série III (août 1867).

Hydrogène sec. — Réservoir B de verre. — Manomètre à eau communiquant avec la tubulure H′ (*fig.* 2).

$p_1 = 3^{atm},90$. $p_2 = 0^{atm},54$. Température : 24 degrés.

$\theta = 0^s,12$	$t = 2,2$	6	8,4	13,4	18,6	24	...	60
$h = +2^{mm}$	−107	−30	−19	−8	−3	−1	...	0
$\theta = 0,17$	2,1	7,8	»	13,6	18,4	25	...	60
$h = +13$	−105	−19	»	−8	−3	−1	...	0
$\theta = 0,18$	2,3	5,8	8,6	12,7	18,8	25	...	60
$h = +6$	−104	−29	−18	−7	−4	−1	...	0
$\theta = 0,36$	2,4	5,9	9,4	14,1	19,7	23	...	60
$h = +4$	−100	−30	−19	−8	−3	−1	...	0

On ne doit comparer entre elles que les courbes qui correspondent aux mêmes valeurs de θ. Dans la série II, la courbe s'abaisse de 60 millimètres environ en deux secondes; elle se relève ensuite rapidement, atteint l'axe des abscisses six secondes plus tard; puis elle s'élève de 4 millimètres au-dessus de cet axe avant de le rejoindre définitivement. Dans la série III le minimum de $h = -107^{mm}$ environ, pour l'abscisse $2^s,2$; puis la courbe se relève rapidement jusqu'à l'abscisse 7^s et s'approche lentement de l'axe des abscisses en restant au-dessous. Ce dernier effet tient à l'inégalité de température des deux réservoirs; mais il suffit, pour résoudre la question proposée, de remarquer la concordance des points singuliers et le rapport des ordonnées qui ont les mêmes abscisses. Ce rapport est justement le rapport inverse des densités des liquides employés. Par exemple pour le minimum, les densités donnent 112 millimètres d'eau comme équivalent à 60 millimètres d'acide sulfurique. Or le tableau indique une valeur 107, et même dans deux expériences que je n'ai pas inscrites dans ce tableau, parce qu'elles accusent une autre sorte d'influence dont il sera question dans la suite, j'ai observé 112 millimètres et 113 millimètres avec des valeurs de θ égales à $0^s,09$ et $0^s,08$. La nature du liquide n'a donc aucune influence sur l'ensemble du phénomène, quand on n'a égard qu'à la grandeur des pressions; elle se manifeste seulement par un léger changement des abscisses. Ainsi le minimum est atteint un peu plus tard avec l'eau qu'avec l'acide sulfurique; cela tient à ce que l'eau, quoique plus mobile que l'acide, subit un plus grand déplacement au moment où la soupape s'ouvre.

§ VI. — *Influence de la forme et des dimensions du manomètre.*

Dans la série IV (air), le manomètre était formé par un tube de 1 centimètre de diamètre, et le renflement était une

sphère de 6 centimètres de diamètre. Dans la série V (air), le tube avait un diamètre de $0^c,5$ et le renflement était un cylindre de $1^c,5$ de diamètre. Le manomètre contenait de l'eau et communiquait avec la tubulure H (*fig.* 2). L'appareil n'était pas identique dans les deux séries ; un tuyau de métal aa' était ajusté dans la série V à l'orifice inférieur du tuyau D, dans un but dont il sera parlé plus loin. Mais l'influence cherchée étant suffisamment caractérisée par les résultats de ces deux séries, je n'ai pas cru devoir faire d'autres épreuves.

Série IV (mai 1867).

Air sec. — Réservoir B de verre. — Manomètre à renflement sphérique.

$p_1 = 3^{atm},87$. $p_2 = 0^{atm},54$. Température : entre 14 et 16 degrés.

$\theta = 0^s,11$	$t =$ »	4,6	9,9	14	17	»	...	60
$h = +3^{mm}$	+4	−66	−25	−10	−5	»	...	0
$\theta = 0,13$	»	4,9	8,7	11,3	16	21	...	60
$h = +39$	»	−58	−28	−12	0	+5	...	0
$\theta = 0,14$	»	4,4	8,5	12,2	16	20	...	60
$h = 0$	+10	−70	−40	−20	−9	−4	...	0

Série V (août 1867).

Air sec. — Réservoir B de verre. — Manomètre à renflement cylindrique.

$p_1 = 3^{atm},89$. $p_2 = 0^{atm},54$. Température : entre 19 et 20 degrés.

$\theta = 0^s,15$	$t =$ »	2,9	7,7	12,9	23	53	...	90
$h = -2^{mm}$	+28	−62	−15	+1	+8	+3	...	0
$\theta = 0,17$	»	2,7	7	14,4	18,6	54	...	90
$h = +8$	+38	−56	−7	+8	+11	+2	...	0
$\theta = 0,20$	»	2,9	6,3	9,8	15,1	54	...	90
$h = +4$	+37	−62	−19	−3	+7	+2	...	0
$\theta = 0,23$	»	2,9	6,2	10,9	17,9	53	...	90
$h = +13$	+40	−62	−21	0	+8	+3	...	0

Les coordonnées du minimum des courbes sont :

$$h = -65^{mm}, \quad t = 4^s,5 \text{ dans la série IV}$$

et

$$h = -62, \quad t = 2^s,9 \text{ dans la série V.}$$

L'augmentation des dimensions du manomètre a donc pour effet, comme on pouvait le prévoir, de ralentir la va-

riation des niveaux, sans changer notablement les valeurs de h. On voit aussi les courbes de la série IV se relever plus lentement à partir du minimum que celles de la série V.

Quant aux différences que présentent les courbes à leur point de départ, elles sont dues à la présence du tuyau aa' dans la série V, comme on le verra dans le paragraphe suivant. On peut d'ailleurs remarquer que, l'effet de ce tuyau étant d'élever pendant un instant la courbe à son point de départ, elle atteint un peu plus tard son minimum, de sorte que notre conclusion ne saurait être mise en doute.

§ VII. — *Influence de la position de la tubulure qui fait communiquer les réservoirs avec le manomètre.*

On reconnaîtra en quoi consiste cette influence dans la série suivante que l'on peut comparer à la série I. Ces deux séries diffèrent seulement en ce que le manomètre Q est mis en communication avec la tubulure S (*fig.* 2) dans la série I, et avec la tubulure H′ dans la série VI. Le tuyau de communication débouche donc au milieu de la paroi du réservoir B dans la série I, et très-près du gros robinet, du côté du réservoir A, dans la série VI.

Série VI (septembre 1867).

Air sec. — Manomètre communiquant avec la tubulure H′ (*fig.* 2).

$p_1 = 3^{atm},86$. $p_2 = 0^{atm},22$. Température : 19 degrés.

$\theta = 0^s,10$	$t =$ »	3,7	8,9	13,6	20,3	24	54	...	120
$h = -3^{mm}$	+92	−40	+10	+18	+16	+14	+3	...	0
$\theta = 0,21$	»	3,3	8,1	13,8	23,1	»	53	...	120
$h = -3$	+22	−73	−17	+8	+11	»	+4	...	0
$\theta = 0,30$	»	2,9	6,6	9,7	14,2	24	54	...	120
$h = -4$	»	−88	−25	+6	+19	+15	+6	...	0
$\theta = 0,38$	»	2,9	6	8,2	11,3	15,3	24	...	120
$h = 0$	»	−99	−42	−10	+10	+18	+14	...	0
$\theta = 0,92$	»	3,2	7,1	10,5	16,1	25	55	...	120
$h = -2$	»	−88	−21	+9	+17	+12	+1	...	0

On voit, en traçant les courbes de cette série, que, lorsqu'on ouvre la soupape du manomètre après un temps $\theta < 0^s,30$, le niveau extérieur du liquide manométrique monte d'abord très-rapidement d'autant plus haut que θ est plus petit, et redescend ensuite pour se comporter comme précédemment. La forme des deux premières courbes de la série VI est celle de la ligne $a' b' b'' c'$ de la *fig.* 1.

Il est facile d'expliquer cette particularité. Avant que la détente commence, le tuyau DH'R et le réservoir A sont remplis de gaz comprimé. Quand la détente commence, et avant que la soupape R s'ouvre, le gaz du tuyau DH'R s'échappe dans le réservoir A, et il peut arriver que la soupape soit ouverte avant que le tuyau soit vidé. Alors le manomètre indique un accroissement momentané de pression, jusqu'à ce que l'équilibre soit établi dans tout le tuyau. Un effet analogue peut se produire dans la série I, à cause de la raréfaction du tuyau SR; la dépression du niveau serait augmentée par cet effet, pour les petites valeurs de θ. Mais la différence de pression entre le réservoir B et le tuyau SR est beaucoup moindre qu'entre le réservoir A et le tuyau DH'R. De plus j'ai employé pour SR un tuyau de plomb assez large et assez court. Ce genre d'influence est donc tout à fait insignifiant dans les expériences disposées comme celles de la série I.

D'ailleurs on doit remarquer que si $\theta > 0^s,30$ les effets sont les mêmes dans les deux séries, de sorte qu'on peut indifféremment faire communiquer le manomètre avec les tubulures S, H' ou même H, comme on l'a fait avec le réservoir de verre B, à condition qu'on ne prenne pas θ trop petit.

Des comparaisons analogues à celles que je viens d'exposer ont été fréquemment répétées, et elles conduisent toutes à admettre que l'égalité de pression s'établit très-vite dans les réservoirs, et qu'elle se maintient ensuite comme le représente la ligne *ghie* de la *fig.* 5, pendant

que les diverses parties du gaz échangent entre elles du mouvement et de la chaleur.

Je rappellerai ici que j'ai cité dans le § V deux expériences sur l'hydrogène que j'aurais pu inscrire dans la série III. Elles montrent que l'influence ne se manifeste que pour $\theta < 0^s, 1$.

Suite de la série III.

$\theta = 0^s,08$	»	2,2	6,2	11	16	24	...	60
$h = 0$	+19	−113	−34	−13	−6	−1	...	0
$\theta = 0,09$	»	2.3	6,9	10,8	18,4	»	...	60
$h = -6$	+13	−112	−24	−14	−3	»	...	0

§ VIII. — *Influence de la disposition du canal qui réunit les deux réservoirs.*

Voulant étudier au début de ces recherches l'influence du mode de communication du manomètre avec le réservoir de cuivre A et celui de verre B, j'avais adapté intérieurement aux tuyaux D, E (*fig.* 2) des tubes de cuivre aa', $a_1a'_1$ ouverts en a', a'_1 de sorte que la pression intérieure fût transmise au manomètre Q, soit par le conduit $a'a$DH'R, soit par le conduit analogue a'_1a_1EHR. Ces tubes rasaient la paroi des tubulures des réservoirs et ne semblaient pas devoir gêner le jet de gaz, lorsqu'il se précipiterait de A vers B. Je fus très-étonné, en faisant les mêmes expériences que précédemment, de voir la courbe prendre la forme de la ligne *mne* (*fig.* 1) ; h atteignit la valeur maximum $+ 250^{mm}$ (eau), la différence de pression $p_1 - p_2$ étant de 4 atmosphères environ. Cet effet se produisait toujours, quelle que fût la valeur de θ. Il ne subit aucun changement lorsqu'on pratiqua une ouverture au point a_1 du tube, puis lorsqu'on boucha l'extrémité a'_1, et enfin lorsqu'on boucha à la fois a_1 et a'_1. Dans ce dernier cas on transmettait la pression intérieure au manomètre seulement par le trajet $a'a$DH'R, tandis qu'on se servait, pour les autres cas, soit de ce trajet, soit de l'autre.

On supprima le tube $a_1 a'_1$, et alors on observa les effets de la série V, décrits dans le paragraphe VI et représentés par la ligne $a'b'b''c'$ sur la *fig.* 1.

Il est évident que l'anomalie observée était due à l'action du tuyau $a_1 a'_1$ sur le jet gazeux et que le tuyau $a a'$ exerçait une action analogue, mais moins grande. Dès lors voici l'explication de l'anomalie.

Distinguons trois parties dans le gaz des réservoirs : 1° celle qui reste dans le réservoir A après la détente; 2° celle qui se trouve dans le réservoir B avant la détente; 3° celle qui passe du réservoir A dans le réservoir B. Quand la détente est achevée, il y a égalité de pression entre ces trois parties ; la grandeur p de cette pression dépend de l'état dans lequel se trouve chacune d'elles. Elle varie ensuite, à mesure que ces parties se mélangent et font des échanges de chaleur, soit entre elles, soit avec les parois, et quand ces échanges sont terminés la pression atteint la valeur finale p'.

Au moment où l'égalité de pression commence, la première partie est froide, la seconde est chaude et la troisième est dans un état qui dépend des frottements qu'elle a produits pendant la détente. Supposons que ces frottements soient plus intenses dans une expérience que dans une autre, alors il y a un plus grand échauffement dans la troisième partie de notre gaz ; par suite la pression p est plus grande. Si l'on observe une valeur $p < p'$ avec un faible frottement, on pourra observer avec un frottement suffisamment intense $p > p'$; p' ayant d'ailleurs la même valeur dans les deux cas.

Voici ce qui est arrivé dans mes expériences : la partie du gaz qui sortait du réservoir A glissait le long des tubes $a'a$, $a_1 a'_1$ et y produisait un frottement intense surtout le long de la portion $a_1 a'_1$, parce que les molécules avaient en cet endroit la plus grande vitesse ; quant aux deux premières parties de notre gaz, elles ne prenaient pas de

vitesse notable et se comportaient à peu près comme si les tubes aa', $a_1 a'_1$ n'eussent pas existé.

En supprimant le tube $a_1 a'_1$ on a considérablement diminué les frottements, et l'accroissement de la pression a été beaucoup moindre qu'auparavant.

Ces observations démontrent de la manière la plus claire que les parois du canal XY qui réunit les deux réservoirs exercent une influence sur la courbe des excès de pression h; cette influence consiste dans un relèvement du minimum b de cette courbe (*fig.* 1). Elle doit être appréciable avec la bonbonne de verre dont le col était assez allongé (12 cent); mais elle est atténuée autant que possible avec le réservoir de zinc, qui a servi aux expériences définitives. Le col de ce réservoir était en effet très-large et très-court (diamètre 5 centimètres, longueur 4 centimètres).

Cette influence a été notable dans un essai que j'ai fait avec une bonbonne de grès; j'en avais façonné le col à l'aide d'un gros tube de verre; il formait ainsi un ajutage long de 15 centimètres et large de 4 centimètres, et il y avait un peu de mastic sur les bords de ce tube. Les courbes obtenues à l'aide de ce réservoir ont été en général de la forme $a'b'b''c'$ (*fig.* 1). J'ai dû renoncer à en faire usage.

Je dois faire remarquer qu'il ne faudrait pas conclure de la courbe mnp, que le frottement occasionne la création d'une quantité de chaleur différente de celle qui résulte de la destruction des vitesses des molécules gazeuses dans les circonstances ordinaires. L'effet thermique final est toujours le même dans tous les cas; tel serait, par exemple, celui qu'on observerait dans une masse d'eau environnant les réservoirs. Ce qui change avec l'intensité du frottement, c'est la loi des pressions pendant la détente, parce que la succession des effets thermiques et mécaniques partiels change elle-même. La conversion du travail en chaleur s'effectue d'autant plus vite que le frottement est plus intense.

§ IX. — *Influence de l'humidité du gaz.*

Les paragraphes V, VI, VII, VIII indiquent quelles sont les précautions indispensables pour une bonne série d'expériences. Dans les paragraphes suivants j'exposerai plusieurs faits qui prépareront l'explication complète du phénomène.

Je vais d'abord démontrer que l'on ne peut admettre que la dépression de la courbe des h soit due à la vapeur d'eau mêlée au gaz.

Pour comprendre quelle pourrait être la valeur de cette objection, examinons d'abord le cas le plus défavorable. C'est celui où le gaz contenu dans les réservoirs est saturé de vapeur d'eau.

L'appareil total ayant une capacité de $42^{lit},868$ contient alors $7^{gr},181$ de vapeur à 20 degrés, sous la tension de 17 millimètres de mercure, équivalant à 125 millimètres d'acide sulfurique. Quand on fait passer tout le gaz du réservoir B dans le réservoir A, il y a sursaturation dans ce dernier, et une partie de la vapeur y est liquéfiée et déposée sur les parois. Si ce qui reste de vapeur se condensait pendant la détente, en formant un brouillard, la dépression de h aurait justement la valeur 125 millimètres et la courbe se relèverait ensuite à mesure que le brouillard disparaîtrait, et que l'eau condensée sur les parois reprendrait l'état de vapeur ; mais ce dernier effet serait lent et la dépression se maintiendrait assez longtemps, probablement plus longtemps que dans mes expériences.

Supposons que l'état hygrométrique soit $\frac{1}{4}$ dans le gaz, et qu'on le comprime à 4 atmosphères dans le réservoir A; il y aurait encore saturation dans ce réservoir, et la dépression aurait encore lieu, mais cette fois elle ne pourrait être supérieure à 31 millimètres de mercure, et comme il n'y aurait pas d'eau condensée sur les parois, cette dépression disparaîtrait aussi rapidement que le brouillard. On n'observe-

rait donc pas l'effet que nous avons décrit ; mais la présence de la vapeur d'eau exercerait une influence notable sur la grandeur de la dépression. L'objection est donc sérieuse et il était indispensable de s'assurer d'une dessiccation complète du gaz.

Pour cela, on disposait 2 mètres de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique entre les tubulures H et H′, et, après avoir comprimé le gaz en A à l'aide de la pompe, on le laissait revenir dans le réservoir B, en traversant cette longue colonne de pierre ponce, aussi lentement qu'on voulait : il suffisait de régler convenablement l'ouverture des robinets r', r''' (*fig.* 2). On a répété plusieurs fois cette manipulation avant de commencer la série VII sur l'hydrogène et on a constaté qu'il ne se déposait aucune humidité appréciable dans un tube dessiccateur, en le pesant avant et après le passage du gaz. Les expériences A, B, C, D, de la série suivante, ont été faites ensuite; le minimum de h était alors compris entre — 90 millimètres (acide sulfurique) et — 102 millimètres. Après cet essai, on a interposé entre les tubulures H et H′ une colonne d'acide phosphorique anhydre de 60 centimètres, et on a fait passer le gaz plusieurs fois à travers cette substance par le procédé décrit. On a fait enfin les deux expériences α, β et le minimum de h a été — 108 millimètres, et — 89 millimètres. Les six courbes de cette série sont identiques, de sorte qu'il est impossible d'admettre l'influence de l'humidité. La dessiccation par l'acide sulfurique est donc suffisante. Dans toutes les expériences, le gaz était desséché non-seulement pendant son introduction dans les réservoirs, mais encore après son introduction par le procédé décrit dans ce paragraphe.

Série VII (septembre 1867).

Hydrogène sec. — Réservoir B de métal.

$p_1 = 3^{atm},80$. $p_2 = 0^{atm},22$. Température comprise entre 20°,7 et 21°,2

A	$\theta = 0^s,12$	$t = 2,2$	4,5	7,2	10,7	19,1	24	54	...	60
	$h = -2^{mm}$	—102	—45	—3	+12	+7	+5	+1	...	0

B	$\theta = 0^s,12$	2,1	5,7	7,7	10,1	13,8	18,3	24	...	60
	$h = -1^{mm}$	−100	−25	−4	+6	+9	+6	+4	...	0
C	$\theta = 0,41$	2,4	4,5	6	8,1	12	16,1	24	...	60
	$h = 0$	−92	−45	−13	+7	+16	+12	+7	...	0
D	$\theta = 0,57$	2,8	5,7	8,3	11,8	17,5	»	24	...	60
	$h = +8$	−90	−21	+10	+18	+10	»	+5	...	0
α	$\theta = 0,23$	2,4	5,1	6,8	10,5	13,9	17,6	23	...	60
	$h = +12$	−108	−30	+1	+20	+16	+11	+6	...	0
β	$\theta = 0,91$	2,9	5,4	7,2	9	10,9	13,4	23	...	60
	$h = -7$	−89	−28	+3	+18	+22	+18	+6	...	0

§ X. — *Influence de la dimension et de la nature des réservoirs.*

Cette influence est révélée par la comparaison d'expériences qu'on a faites en prenant pour le réservoir B soit le vase cylindrique de zinc de $33^{lit},805$, soit la bonbonne de verre de $60^{lit},617$, et en comprimant le gaz dans le réservoir A sous une pression constante p_1. On avait ainsi dans les deux cas la même masse de gaz se détendant de la même pression p_1 à la même pression finale p'. Mais la masse de gaz contenue dans le réservoir B était différente, de même que la pression p_2. En augmentant la capacité du réservoir B, on augmentait la pression p_2, et aussi la masse du gaz comprimé pendant la détente. Soient μ la masse de l'unité de volume du gaz sous la pression p', et ν l'accroissement de volume du réservoir B; la masse de gaz comprimée était accrue de $\nu\mu$, quelle que fût la pression p_1 ; c'est la masse de $26^{lit},812$ de gaz à une pression peu différente de celle de l'atmosphère.

Série VIII (novembre 1867).

Hydrogène sec. — Réservoir B de métal.

$p_1 = 3^{atm},80$. $p_2 = 0^{atm},24$. Température comprise entre 7 et 11 degrés.

A	$\theta = 0^s,2$ $t =$	1,9	7,2	13,4	»	34	»	»	...	60
	$h = +27^{mm}$	−124	−13	+6	»	+1	»	»	...	0
B	$\theta = 2,1$	3,1	9	14,3	25	29	45	»	...	60
	$h = -23$	−36	+16	+8	+3	+2	+1	»	...	0
C	$\theta = 2,1$	3,3	6,1	9,5	13,2	18	30	»	...	60
	$h = +4$	−36	0	+14	+10	+6	+3	»	...	0

D	$\theta = 2^s,7$	3,8	9,6	15,8	21	35	»	...	60
	$h = -1^{mm}$	−19	+14	+8	+2	+2	»	...	0
E	$\theta = 2,7$	3,9	8,8	10,7	17	25	45	..	60
	$h = +9$	−1	+19	+14	+9	+5	+4	...	0
F	$\theta = 0,31$	4,1	8,4	14,4	23,1	37	»	...	60
	$h = -2$	−12	+11	+6	+2	+2	»	...	0
G	$\theta = 3,6$	5,8	9,9	12,9	16,2	22,7	33	...	60
	$h = +54$	+14	+17	+12	+7	+4	+2	...	0
H	$\theta = 4,0$	5	9,6	14,5	19,4	»	45	...	60
	$h = -1$	−4	+13	+10	+5	»	+3	...	0

La série II, citée précédemment, et la série VIII offrent un exemple de comparaison. Les coordonnées du minimum sont $h = -124^{mm}$, $t = 2^s$ (série VIII, réservoir de zinc) et $h = -67$, $t = 2^s$ (série II, réservoir de verre). On a tracé sur la *fig.* 6 la ligne X′ X′ qui résume la série II, et la ligne XX qui résume la série VIII.

La première rencontre l'axe des abscisses, deux secondes plus tard que la seconde, et le maximum de h n'a guère dans la première que le tiers de la valeur qu'il a dans la seconde.

On arrive au même résultat en comparant les séries IV et I (air). Les coordonnées du minimum sont $h = -35^{mm}$ (acide sulfurique) dans la série IV (verre), et $h = -136^{mm}$ (acide sulfurique), dans la série I (zinc). De plus l'abscisse du point $h = 0$ est plus grande, et la courbe s'élève moins au-dessus des abscisses dans la série IV que dans l'autre.

L'expérience nous apprend ainsi que la cause de la dépression est liée intimement à la quantité de gaz que rencontre le jet pendant la détente. Nous devons attribuer cette dépression à un effet mécanique ou thermique qui est contrarié par le gaz contenu dans le réservoir B. Examinons comment cela peut avoir lieu.

En distinguant dans le gaz en mouvement trois parties, comme nous l'avons fait précédemment, nous voyons d'abord que la quantité de gaz restée dans le réservoir A est la même dans chaque couple d'expériences, puisque la détente commence à la même pression p_1, et finit à la même pression p'. La quantité de gaz qui passe dans le

réservoir B est aussi la même, puisque le réservoir A contient toujours le gaz comprimé sous la pression p_1. La troisième partie, celle qui est contenue dans le réservoir B, change seule : elle augmente avec sa capacité. La loi d'expansion de la première partie reste la même ; le gaz se détend en surmontant une pression égale à chaque instant à sa force élastique. Mais il n'en est plus de même pour les deux autres parties. La seconde se détend toujours, il est vrai, de la pression p_1 à la pression p', mais en surmontant une pression plus petite que sa force élastique, et variant de p_2 à p' ; et nous avons vu que p_2 augmente avec la capacité de B. La résistance à l'écoulement étant plus petite que la force élastique de la portion de gaz considerée, ses molécules acquièrent certaines vitesses, et évidemment ces vitesses sont d'autant plus grandes que la contre-pression p_2 est moindre. Voilà une différence d'effet mécanique dont on ne saurait douter.

L'état de mouvement de la deuxième partie ne peut durer qu'un certain temps ; peu à peu les molécules perdent leurs vitesses en créant de la chaleur, de sorte que l'effet mécanique se transforme finalement en effet thermique. Un tel état doit contribuer à la dépression observée dans les expériences où la valeur de θ est assez petite. Nous sommes ainsi amenés à reconnaître une des causes de cette dépression. Plus la vitesse d'écoulement est grande, plus la dépression est grande ; elle est donc due, au moins en partie, à ce que les molécules gazeuses ne perdent pas instantanément leurs vitesses.

Il nous reste à étudier le rôle de la troisième partie. Elle est comprimée de p_2 à p', et par suite il y a élévation de sa température. D'une part la compression et l'élévation de température sont moindres lorsque p_2 augmente, mais d'autre part la quantité de gaz qui constitue cette troisième partie augmente plus rapidement que p_2 ; il peut donc se faire que la quantité de chaleur créée dans cette partie pen-

dant la détente augmente avec le volume du réservoir B. On peut prouver qu'il en est ainsi par le raisonnement suivant.

Le gaz de la deuxième partie a absorbé le travail d'expansion de la première partie, et transmis à la troisième une quantité de travail moindre qui a servi à la compression ; à la différence correspondent les vitesses acquises par les molécules de cette deuxième partie. Dans chaque couple d'expériences le travail absorbé reste le même, mais les vitesses changent ; lorsqu'elles diminuent, le travail transmis augmente, et avec lui s'accroît la quantité de chaleur qu'il fait apparaître.

Evidemment la création de cette chaleur est contraire à la dépression, et plus elle est grande, plus la dépression sera faible ; c'est ce qui a lieu dans nos expériences.

Lorsque je chercherai plus tard à donner l'explication complète des phénomènes observés, j'examinerai toutes les causes qui peuvent intervenir, et nous verrons alors si à la cause de dépression qui vient d'être signalée ne se joint pas quelque autre cause. De nouvelles observations auront préparé cette recherche.

Les expériences citées dans ce paragraphe nous apprennent encore qu'avec le réservoir de verre l'abscisse du point $h = 0$ est plus grande et le maximum de h plus petit qu'avec le réservoir de zinc ; d'où il résulte que la courbe se relève moins vite avec le premier réservoir qu'avec le second. Nous trouverons l'explication de cet effet dans l'action calorifique des parois.

Si les parois étaient imperméables à la chaleur, la courbe des h devrait rester au-dessous de l'axe des abscisses, à moins que l'on n'admette qu'une masse gazeuse dans laquelle s'accomplissent des échanges de mouvement et de chaleur, sans aucun travail extérieur positif ou négatif, puisse d'elle-même créer de la chaleur, et s'échauffer spontanément. Cette supposition étant fort peu vraisemblable, il faut recourir à l'action thermique des parois.

Les parois du réservoir A sont refroidies pendant la détente, dès lors elles cèdent de la chaleur à la masse gazeuse. Les parois du réservoir B sont au contraire échauffées, et elles prennent de la chaleur au gaz. Les quantités de chaleur respectivement cédées et soustraites ne sont pas égales. Si elles étaient égales, l'effet serait le même que si la paroi était imperméable. Puisqu'il y a un maximum de h, c'est qu'une certaine quantité de chaleur a été fournie en définitive du dehors. Examinons comment cela peut avoir lieu. L'abaissement de température en A est plus grand que l'élévation en B; mais, d'un autre côté, la surface du réservoir A est plus petite que l'autre. En admettant le même pouvoir émissif pour les deux parois, on ne peut prévoir dans quel sens doit avoir lieu l'inégalité. Or supposons que la chaleur cédée par la paroi A soit supérieure à la chaleur soustraite par la paroi B, les échanges de mouvement et de chaleur s'accompliront dans un espace qui reçoit en même temps de la chaleur, et la température finira par être supérieure à la température initiale. A partir de ce moment, la masse gazeuse reviendra lentement à la température extérieure, en perdant justement la chaleur qu'elle avait gagnée. Il suffit, pour que cet effet soit possible, que la chaleur se propage plus rapidement dans le gaz que dans les parois. Puisque tel est l'effet observé, nous pouvons dire que par expérience la chaleur cédée par les parois en A surpasse la chaleur soustraite en B.

Examinons maintenant ce qui peut résulter d'une modification du réservoir B.

Le réservoir A étant le même, la chaleur cédée au gaz qui s'y trouve ne change pas, mais les choses se passent autrement dans le réservoir B. Le gaz qui le remplissait primitivement sous la pression p_2 a été comprimé, en supportant une pression extérieure à peu près égale à sa force élastique, et il a passé de la pression p_2 à la pression finale p'. En augmentant la capacité du réservoir B, on a augmenté

p_2, de sorte que l'élévation de température de cette partie du gaz a diminué. Mais on a augmenté la masse et la surface de cette partie, et, en substituant une paroi de verre à une paroi de zinc, on a accru le pouvoir absorbant de la paroi. Il peut donc arriver que la chaleur soustraite à cette partie augmente un peu. Quant au gaz qui passe de A en B, les modifications qu'il subit pendant ce passage sont très-complexes. On sait, d'après une expérience de Gay-Lussac, que la température est à chaque instant différente dans les divers points d'un réservoir raréfié, où se précipite un jet gazeux. Dans les couches voisines de l'orifice la température s'abaisse ; dans les couches éloignées elle s'élève ; de plus, la grandeur de ces effets varie progressivement avec le temps. Il y a donc dans notre expérience des actions thermiques contraires entre les parois et le jet gazeux. Certaines parties du jet prennent de la chaleur aux parois ; d'autres leur en cèdent. Mais cette complexité n'a lieu que pendant la durée très-courte de l'écoulement, durée qui pendant mes expériences est inférieure à $0^s,1$, et quand l'écoulement s'arrête, la température moyenne de la partie considérée diffère moins de celle des parois que celle des deux autres parties. Le sens de l'action des parois dépend donc surtout de l'état de ces deux parties.

Si la chaleur soustraite au gaz est moindre dans le réservoir de zinc que dans celui de verre, l'excès de la chaleur gagnée dans le réservoir A sur la chaleur soustraite est plus grand et conséquemment la courbe des h se relève davantage avec le premier qu'avec le second, ce qui est l'effet observé. Ainsi la différence du maximum de h s'explique par l'action refroidissante du verre qui est plus grande que celle du zinc. Comme la chaleur prise finalement aux parois par la masse totale du gaz est moindre avec le verre, on voit aussi pourquoi la courbe des h se relève moins vite dans ce cas que dans l'autre. Il est évident que pour connaître exactement l'influence de la nature des parois il fau-

drait opérer avec des réservoirs de même forme et de même dimension. Mais ce qui précède suffit pour prouver le peu d'importance de cette recherche et je n'ai pas cru devoir l'entreprendre.

§ XI. — *Influence de la pression initiale du gaz comprimé.*

Quand on change la pression p_1 et, par suite, la pression p_2, puisque la pression finale p′ne change pas, on modifie beaucoup la courbe des h. Les séries suivantes conduisent à la loi qui régit ces modifications. Je citerai d'abord deux séries effectuées sur l'acide carbonique qui présentent un exemple très-complet.

Série IX (novembre 1867).

Acide carbonique sec. — Réservoir B de métal.

$p_1 = 3^{atm},80$. $p_2 = 0^{atm},22$. Température comprise entre 5 et 8 degrés.

A	$\theta = 0^s,13$ $t =$	2,7	4,4	7	10	12,2	17	27	34	»	»	...	120
	$h = -221^{mm}$	−133	−80	−28	+3	+13	+21	+13	+11	»	»	...	0
B	$\theta = 0,26$	2,9	5,7	8,1	10,4	13,1	17,6	22	25	36	45	...	120
	$h = +53$	−112	−61	−29	−8	+7	+17	+19	+17	+12	+8	...	0
C	$\theta = 1,4$	3,8	6,8	8,9	10,6	13,2	16,2	19,4	25	37	46	...	120
	$h = -8$	−136	−83	−50	−31	−10	+5	+15	+18	+15	+10	...	0
D	$\theta = 4,2$	5,8	»	»	10,3	13,5	18,6	»	23,3	31	39	...	120
	$h = -18$	−35	»	»	+2	+17	+25	»	+22	+17	+12	...	0
E	$\theta = 4,8$	»	7,1	»	»	12	18,6	»	27,4	34	41	...	120
	$h = +20$	»	−14	»	»	+14	+30	»	+24	+19	+14	...	0
F	$\theta = 5$	»	6,6	»	11	14,2	17	21,2	24,1	30	39	...	120
	$h = -3$	»	−24	»	+5	+20	+25	+28	+25	+20	+13	...	0
G	$\theta = 5,1$	»	6,7	»	11,2	»	17,5	24,4	29,2	34	40	...	120
	$h = +10$	»	−13	»	+10	»	+30	+25	+20	+15	+10	...	0
H	$\theta = 5,2$	»	7,3	»	12,2	»	17,2	21,9	»	»	40	...	120
	$h = +2$	»	−18	»	+13	»	+24	+20	»	»	+13	...	0

Les courbes de cette série ont été tracées sur la *fig.* 7, et on a obtenu la ligne XX en suivant la règle générale donnée dans le § IV. Elle représente la pression variable réelle, déduite de la variation observée du niveau manométrique. Elle coupe l'axe des abscisses au point $x = 9^s$, et son maxi-

mum correspond à $y = +30^{mm}$, $x = 18^s$. La plus grande dépression des h a lieu pour la courbe C, où $h = -136^{mm}$ (acide sulfurique).

On doit remarquer la première courbe A qui reste au-dessous de XX. Elle représente une expérience dans laquelle le niveau du manomètre était très-bas au moment où la soupape a été ouverte. On voit qu'au bout de $0^s,13$ la pression réelle était inférieure à la pression finale p' d'une quantité plus petite que 221 millimètres (acide sulfurique).

D'après la courbe B, au bout de $1^s,4$, la différence était plus grande que 136 millimètres. La courbe XX satisfait à ces diverses conditions.

Série X (décembre 1867).

Acide carbonique sec. — Réservoir B de métal.

$p_1 = 2^{atm},42$. $p_2 = 0^{atm},60$. Température comprise entre 5 et 8 degrés.

$\theta = 0^s,11$	$t = 2,3$	5,1	8,4	12,3	17,4	22	27	33	...	120
$h = -23^{mm}$	−43	−10	+10	+25	+28	+25	+20	+15	...	0
$\theta = 0,12$	2,6	5,3	7,9	10,3	16,5	20	26	31	...	120
$h = +5$	−32	−8	+12	+22	+30	+27	+22	+18	...	0
$\theta = 1,2$	4,2	7	9,9	11,8	14	17,5	23	35	...	120
$h = -3$	−25	−5	+15	+25	+30	+32	+28	+19	...	0
$\theta = 1,9$	3,2	6,9	9,8	»	14,2	»	25,3	32	...	120
$h = -24$	−26	0	+20	»	+31	»	+25	+20	...	0
$\theta = 3,8$	5	7,5	11	»	»	17,8	24	31	...	120
$h = -5$	−10	0	+20	»	»	+29	+25	+20	...	0
$\theta = 3,8$	5,2	7,8	12	»	»	19	25	34	...	120
$h = -4$	−9	+1	+20	»	»	+26	+29	+21	...	0
$\theta = 4,8$	7,2	»	13	»	18,2	26	31	37	...	120
$h = -5$	+3	»	+20	»	+28	+33	+28	+23	...	0
$\theta = 5,4$	7,7	»	10,7	15	19,6	30	42	46	...	120
$h = -5$	+5	»	+20	+30	+33	+25	+15	+12	...	0
$\theta = 7,4$	»	9,4	15	»	20	31	44	47	...	120
$h = -9$	»	+8	+28	»	+31	+23	+13	+11	...	0

Les résultats de cette série sont rassemblés sur la *fig.* 7, où l'on a tracé la ligne X'X' de la pression réelle, afin de la comparer à la précédente. Elle coupe l'axe des abscisses au point $x = 6^s$ et son maximum est approximativement au point $y = 30^{mm}$, $x = 18^s$. La plus grande dépression

des h a lieu pour la première courbe de cette série où $h = -43$ (acide sulfurique). Remarquons d'abord que le maximum est à peu près à la même place dans les deux séries, de sorte que l'élévation de la ligne XX au-dessus de l'axe des abscisses ne peut être attribuée au mouvement de la masse gazeuse ; puisque dans la série X l'excès de pression $p_1 - p_2$ est deux fois moindre que dans la série IX. Cela confirme l'opinion émise dans le paragraphe précédent ; car l'abaissement de la température dans le réservoir A diminue avec p_1 et par suite la chaleur cédée par la paroi diminue aussi. L'échauffement diminue aussi dans le réservoir B, et avec lui la chaleur soustraite par les parois ; comme dans la série IX la quantité de gaz contenue dans le réservoir B est plus grande que dans l'autre série, la chaleur soustraite par le réservoir B peut bien avoir diminué autant que la chaleur cédée par le réservoir A ; d'où il résulterait qu'il y aurait à peu près le même excès de chaleur cédée par les parois.

Quant à la dépression, elle paraît diminuer plus rapidement que la pression p_1 ; ce qui confirme aussi l'opinion émise sur l'une de ses causes. En diminuant p_1 on diminue les vitesses acquises pendant la détente, et avec elles la diminution temporaire de pression que subit le gaz.

Les mêmes résultats ont été donnés par la comparaison de plusieurs autres séries observées à diverses époques et avec d'autres dispositions. J'en citerai quelques-unes.

Série XI (septembre 1867).

Hydrogène sec. — Réservoir B de métal.

$p_1 = 2^{atm},70$. $p_2 = 0^{atm},52$. Température : 20 degrés.

$\theta = 0^s,10$ $t =$	2,1	5,6	8,4	11,3	16,2	25	»	»	...	60
$h = -6^{mm}$	−63	−4	+16	+19	+11	+4	»	»	...	0
$\theta = 0,19$	2,3	5,4	7,7	11	17,2	25	50	»	...	60
$h = +3$	−60	−10	+10	+17	+10	+4	+1	»	...	0
$\theta = 0,20$	2,3	4,8	6,2	8,5	10,6	15,1	19,6	25	...	60
$h = -2$	−65	−22	−2	+13	+18	+13	+8	+5	...	0

$\theta = 0^s,34$	2,3	5,1	7,1	»	10,4	17,7	»	25	...	60
$h = -5^{mm}$	−57	−9	+11	»	+21	+11	»	+5	...	0
$\theta = 1,07$	2,9	5,8	8,5	»	10,7	12,9	20,2	24	...	60
$h = -4$	−45	−3	+17	»	+19	+17	+7	+4	...	0

Cette série doit être comparée à la série VII dans laquelle l'excès de pression était presque double; la dépression maxima était aussi presque double; enfin la ligne XX coupe l'axe des x plus près de l'origine dans la série où la valeur de p_1 est la moindre.

Je citerai encore une série sur l'air, avec le réservoir de verre et le manomètre à eau, à renflement sphérique; on pourra la comparer à la série IV effectuée dans les mêmes conditions, mais avec un excès de pression $p_1 - p_2$ presque double.

Série XII (mai 1867).

Air sec. — Réservoir B de verre. — Manomètre à eau à renflement sphérique.

$p_1 = 2^{atm},76$. $p_2 = 0^{atm},73$. Température : 14 degrés.

$\theta = 0^s,12$ $t =$	»	4,6	9,3	12,4	21	»	...	120
$h = 0^{mm}$	+10	−19	−3	+2	+7	»	...	0
$\theta = 0,12$	»	4,6	8	12,3	18	20	...	120
$h = 0$	+9	−23	−11	+1	+4	+5	...	0
$\theta = 0,16$	»	5,2	11,4	19,2	»	24	...	120
$h = -3$	+11	−14	−3	+7	»	+8	...	0
$\theta = 0,20$	»	5	11	20	»	»	...	120
$h = 0$	+16	−8	+8	+12	»	»	...	0

La dépression maxima est environ le tiers de celle de la série IV, et les courbes s'élèvent notablement au-dessus de l'axe des abscisses. On doit remarquer que les courbes de cette dernière série affectent la forme $a'b'b''c'$ (*fig.* 1), quoique le manomètre à eau communiquât avec la tubulure H du réservoir raréfié. Cela indique un frottement dans le canal de communication des deux réservoirs. Sans cet effet perturbateur la dépression eût été plus grande dans la série XII. En citant ces expériences, qui ont été faites au début de ce travail, j'ai voulu donner quelque idée des dif-

ficultés qui se présentent dans ce genre de recherches et de la marche progressive qui m'a amené à l'appareil définitif, dont les résultats ne présentent plus aucune incertitude.

§ XII. — *Influence de la nature du gaz.*

Nous allons comparer entre elles les séries I (air), IX (acide carbonique) et VIII (hydrogène). Toutes ces séries ont été effectuées avec l'appareil définitif, dans les mêmes circonstances. Leurs courbes sont tracées sur les *fig.* 4, 7, 6. Les courbes XX présentent entre elles de notables différences, que nous allons examiner.

Considérons les gaz dans l'ordre suivant : hydrogène, air, acide carbonique. On voit sur les *fig.* 6, 4, 7 que le maximum de h est à peu près le même pour les trois gaz; mais il est atteint plus ou moins rapidement, de sorte que les abscisses de ce maximum vont en croissant; les abscisses du point où la ligne XX rencontre l'axe des x croissent aussi; enfin cette ligne s'incline de plus en plus sur l'axe des x. Je conclus de ces observations que le point g (*fig.* 5) est le plus bas pour l'hydrogène et le plus haut pour l'acide carbonique.

En effet, supposons que le point g soit à la même hauteur pour l'hydrogène et l'acide carbonique par exemple, et qu'on ouvre la soupape au bout du temps of (*fig.* 5) qui correspond au point g. Pendant que le niveau du manomètre descend, plus la pression du gaz croîtra rapidement, plus le minimum b sera vite atteint, mais moins il sera éloigné de l'axe des x. L'ordonnée kb serait donc plus petite pour l'hydrogène que pour l'acide carbonique, ce qui est contraire à l'observation.

Remarquons que le point g ne saurait avoir la même abscisse pour les trois gaz, et que cette abscisse doit croître de l'hydrogène à l'acide carbonique, de même que l'abscisse ok du point b.

Ainsi lorsqu'on ouvre le robinet qui sépare les deux réservoirs, l'égalité de pression s'établit le plus tôt avec l'hydrogène, le plus tard avec l'acide carbonique, et, de plus, à l'instant où cette égalité commence à avoir lieu, c'est pour l'hydrogène que la pression est la plus faible, et pour l'acide carbonique qu'elle est la plus grande.

Rapprochons de ces effets ce que nous savons sur la vitesse d'écoulement de ces gaz, et nous trouverons que plus cette vitesse est grande, plus l'abscisse *of* est petite. De là l'idée d'une relation de cause et d'effet entre cette vitesse et la dépression observée dans mes expériences. Nous avons ainsi une confirmation de l'opinion émise dans les paragraphes X et XI. La dépression est due aux vitesses acquises pendant la détente. Si elle est due à cette seule cause, elle doit disparaître en même temps que ces vitesses, et plus l'extinction de ces vitesses sera prompte, plus le point *h* sera voisin de l'origine des coordonnées *o*.

La mobilité de l'hydrogène est certainement beaucoup plus grande que celle de l'acide carbonique. Les molécules de l'hydrogène sont à celles de l'acide carbonique comme une bille très-élastique est à une bille qui l'est fort peu. Par conséquent l'agitation, les tourbillonnements qui éteignent peu à peu le mouvement dans le réservoir B doivent durer plus longtemps avec l'hydrogène qu'avec les autres gaz. D'autre part, les vitesses acquises à l'instant où la détente cesse sont plus grandes pour ce même gaz. Cela contribue à augmenter la durée de cette agitation. Puisque, d'après mes expériences, la durée de la dépression est au contraire plus de deux fois plus petite pour ce gaz que pour l'acide carbonique, il faut admettre qu'une autre cause influe sur cet effet.

On ne peut la trouver dans l'action des parois, car la ligne XX s'élève moins au-dessus de l'axe des abscisses pour l'hydrogène que pour les deux autres gaz; de sorte que

l'excès de la chaleur cédée sur la chaleur soustraite par les parois est la moindre pour l'hydrogène. Or une diminution de cet excès ne peut qu'éloigner le point *h*.

Mais cet effet s'explique très-bien par un refroidissement spontané plus grand pour l'acide carbonique que pour l'air et indépendant des vitesses acquises pendant la détente; car les parois doivent mettre d'autant plus de temps à faire disparaître ce refroidissement qu'il est plus considérable. La question est donc résolue dans le même sens que celle dont se sont occupés MM. Joule et Thomson; mais la méthode que j'ai employée permet de faire la part de chacune des circonstances qui jouent un rôle dans le phénomène, et c'est ce qu'il convient de faire lorsqu'il est impossible de les éliminer. Je crois que les mêmes circonstances doivent se présenter dans les expériences des physiciens anglais, et que leur méthode, plus simple en apparence que la mienne, ne peut donner des nombres exacts.

Les expériences que je viens de décrire ne prouvent pas qu'il y ait un refroidissement spontané dans l'hydrogène, mais elles démontrent qu'il y en a un dans l'air et l'acide carbonique. Quant aux valeurs numériques, elles ne peuvent être obtenues que très-approximativement, comme on le verra tout à l'heure.

Il nous reste à examiner les différences que présentent les portions de la courbe XX situées au-dessus de l'axe des abscisses. Elles peuvent être dues à plusieurs causes qui sont : la différence des températures acquises pendant la détente par les diverses parties de la masse gazeuse, la différence des chaleurs spécifiques, celle des conductibilités, enfin celle des pouvoirs émissifs et absorbants.

Comparons d'abord l'hydrogène et l'air. L'un et l'autre doivent à peu près subir les mêmes effets thermométriques; car on a approximativement pour le gaz dilaté en A et le

gaz comprimé en B la formule usitée

$$\frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha t'} = \left(\frac{p}{p'}\right)^{\frac{K-1}{K}}$$

avec

$$K = 1,41.$$

En outre ces deux gaz ont la même chaleur spécifique à volume constant, et aussi même pouvoir émissif ou absorbant; mais ils n'ont pas la même conductibilité. Celle de l'hydrogène est la plus grande. La courbe XX s'élève donc d'autant plus que la conductibilité est moins grande. Quel peut être l'effet de la conductibilité? Les variations de température dues à l'action des parois seront plus rapides pour l'hydrogène que pour l'air. Si la température de la masse totale est supérieure à la température des parois lorsque le mélange est achevé, elle redescendra plus rapidement; le maximum de h doit donc être moins grand pour l'hydrogène, et la courbe doit atteindre plus vite l'axe des abscisses.

Comparons maintenant l'air à l'acide carbonique. Les effets thermométriques sont moindres pour ce dernier, et la chaleur spécifique est plus grande; il en est de même de son pouvoir émissif ou absorbant. Quant à la conductibilité, elle ne peut différer beaucoup. La première cause agit en sens contraire des deux autres; elle tend à diminuer les quantités de chaleur prises ou cédées aux parois, et par conséquent à abaisser le maximum de la courbe XX; les deux autres causes tendent à l'élever. Il pourrait y avoir compensation et l'on ne peut prévoir le sens de l'effet résultant. Mais l'expérience nous donne le même maximum, de sorte que nous pouvons admettre la compensation.

Ces diverses considérations me paraissent suffisantes pour qu'il soit possible de donner une explication com-

plète de toutes les particularités que présentent mes expériences.

On peut calculer approximativement les températures qui correspondent aux diverses phases d'une expérience.

Le mélange est complétement effectué au moment où la courbe XX atteint son maximum : la plus grande valeur observée est de 36 millimètres d'acide sulfurique qui représentent 4 millimètres de mercure. L'excès de température de la masse gazeuse étant δt, on a, pour $t = 10^\circ$, $p = 760$, $\delta p = 4$.

$$\frac{1 + \alpha (t + \delta t)}{1 + \alpha t} = \frac{p + \delta p}{p}$$

d'où

$$\delta t = 283 \frac{\delta p}{p} = 1^\circ,5.$$

Jusqu'à ce que la masse gazeuze ait atteint cet état, ses diverses parties n'ont pas la même température, et par conséquent il est impossible de conclure de la pression observée l'état thermométrique du gaz. On peut seulement évaluer à quelle température devrait se trouver toute la masse pour que sa pression fût celle qu'on a observée à une époque déterminée. Par exemple, comme $h = 0$ pour 5 secondes, avec l'hydrogène, on peut admettre que toutes les vitesses sont éteintes après 5 secondes et alors on voit sur la *fig.* 7 que $h = -40^{mm}$ avec l'acide carbonique, équivalant à $\delta p = -5^{mm}$ de mercure. La formule précédente donne $\delta t = -1,8$. L'excès de pression $p_1 - p'$ était de $2^{atm},85$. Cette évaluation est évidemment incertaine et peut seulement donner une idée de l'ordre de grandeur des effets produits.

J'ai fait une série d'expériences sur le protoxyde d'azote avec le réservoir de verre. Cette série doit être comparée à la série II (hydrogène).

Série XIII (août 1867).

Protoxyde d'azote. — Réservoir B de verre.

$p_1 = 3^{atm},95$. $p_2 = 0^{atm},49$. Température comprise entre 20 et 23 degrés.

A	$\theta = 0^s,4$ $t =$	5,9	11,7	15,8	19,5	24	54	84	...	120
	$h = -18^{mm}$	−48	−33	−18	−7	+1	+8	+3	...	0
B	$\theta = 0,49$	6,3	10,6	13,9	17,2	22,1	24	39	...	120
	$h = -1$	−44	−33	−23	−12	−2	0	+5	...	0
C	$\theta = 0,52$	6,9	12,2	17	21,1	24,1	54	84	...	120
	$h = -1$	−43	−26	−10	0	+3	+7	+2	...	0
D	$\theta = 0,52$	6,9	12,1	15,5	20	26	41	86	...	120
	$h = +6$	−43	−29	−19	−8	0	+5	+2	...	0
E	$\theta = 0,64$	7	11,1	16,7	21	25	41	»	...	120
	$h = +19$	−40	−29	−19	−8	−1	+4	»	...	0
F	$\theta = 0,97$	7,3	12,6	16,6	21,2	23,7	54	84	...	120
	$h = +4$	−31	−23	−12	−2	0	+8	+3	...	0
G	$\theta = 1,4$	7,8	12,5	16,9	23	38	»	»	...	120
	$h = +20$	−30	−21	−10	0	+5	»	»	...	0
H	$\theta = 2,9$	9,1	14,2	19,1	22	52	»	82	...	120
	$h = +14$	−23	−11	−1	+4	+8	»	+1	...	0
I	$\theta = 6,3$	9,1	12,5	17,2	22,1	27	57	»	...	120
	$h = +4$	−19	−10	0	+5	+7	+5	»	...	0

Les courbes XX des séries II (hydrogène) et XIII (protoxyde d'azote) sont tracées sur la *fig.* 8. Elles rencontrent l'axe des abscisses aux points $x = 6^s$ et $x = 16^s$ environ. La différence est donc encore plus marquée que dans les séries précédentes. On voit aussi, en consultant le tableau de la série II, que la dépression initiale est plus grande pour l'hydrogène, ce qui confirme une conclusion déjà donnée, car c'est pour ce gaz que les vitesses d'écoulement sont les plus grandes.

Il est certain qu'il convient de donner au réservoir B une capacité plus grande que celle de mon réservoir de zinc; mais la nécessité d'entretenir un courant d'eau autour des parois m'a fait préférer ce dernier dans les expériences définitives.

§ XIII. *Résumé et conclusions des expériences.*

Toutes les observations que je viens d'exposer se résument dans l'énoncé suivant :

Lorsqu'un réservoir contenant un gaz comprimé est mis en communication par un large orifice avec un réservoir contenant le même gaz raréfié, l'égalité de pression s'établit très-vite dans les deux réservoirs ($0^s,1$). Quand l'égalité de pression commence, les vitesses acquises n'ont pas complétement disparu. A cet instant il y a un travail mécanique produit dans le premier réservoir et une certaine quantité de chaleur a disparu. Il y a au contraire du travail mécanique dépensé en compression et de la chaleur créée dans le second réservoir; mais une partie seulement des forces vives produites pendant l'écoulement a été transformée en chaleur. Pendant que les vitesses acquises continuent à s'éteindre en créant encore de la chaleur, la pression croît. Quand toute agitation a cessé, la chaleur qui a disparu dans le gaz du premier réservoir reste supérieure à celle qui a été créée dans le gaz du deuxième réservoir. Si les parois étaient imperméables à la chaleur, l'équilibre de température se rétablirait par des échanges de chaleur entre les parties froides et les parties chaudes, et la température finale serait inférieure à la température initiale. Comme les parois ne sont pas imperméables à la chaleur, celle du premier réservoir donne de la chaleur, celle du second en prend au gaz, et en définitive il y a introduction de chaleur extérieure, de sorte que les échanges entre les parties froides et les parties chaudes amènent une température supérieure à la température initiale.

Une partie de la chaleur introduite reste dans le gaz et remplace la chaleur qui a disparu dans l'opération ; le reste est repris par la paroi pendant le refroidissement très-lent qui rétablit la température initiale. Il y a donc pen-

dant l'opération entière à la fois changement de distribution de la chaleur entre les diverses portions de la paroi et destruction d'une certaine quantité de chaleur, laquelle est d'autant plus grande que le gaz s'éloigne davantage des lois de Mariotte et de Gay-Lussac. C'est cette dernière quantité qui est convertie en travail interne dans le gaz.

DEUXIÈME PARTIE.

APPLICATION DES FORMULES DE LA THERMODYNAMIQUE A LA RECHERCHE DU TRAVAIL INTÉRIEUR DANS LES GAZ.

§ I. — *Du travail intérieur qui s'accomplit dans une masse gazeuse, lorsqu'on fait communiquer le réservoir qui la contient avec un second réservoir vide.*

Parmi les problèmes que l'on peut traiter à l'aide des formules de la thermodynamique, et qui se rapportent aux expériences décrites dans la première Partie, le plus simple est le suivant :

Problème I. — Dans un réservoir dont les parois sont imperméables à la chaleur se trouve 1 kilogramme de gaz, dont le volume et la température sont v_1, t_1 : on fait communiquer ce réservoir avec un second réservoir vide, à parois imperméables à la chaleur, de capacité v_2 : calculer la température t', et la pression p' qui s'établissent quand les échanges de chaleur et de mouvement ont complétement cessé, et le travail intérieur effectué.

Pendant que l'écoulement s'effectue, il y a disparition de chaleur dans le premier réservoir, avec production de travail mécanique ; il y a dans le second réservoir des forces vives créées, qui sont équivalentes à ce travail, et qui se transforment finalement en chaleur. Aucun travail ex-

térieur n'est produit, ni dépensé; aucune quantité de chaleur n'est prise ni cédée aux corps extérieurs. S'il n'y avait pas d'attraction entre les molécules du gaz, il n'y aurait aucun travail intérieur mis en jeu; la chaleur créée serait égale à la chaleur disparue, et finalement la température redeviendrait t_1. Mais s'il y a une attraction moléculaire, elle a éte finalement surmontée, et la quantité de chaleur disparue surpasse celle qui a été créée; la différence équivaut au travail intérieur produit, et l'état du gaz est

$$t' < t_1, \quad v' = v_1 + v_2, \quad p'.$$

Les formules de la thermodynamique permettent de calculer cet état final.

Je désignerai par :

dQ la chaleur fournie au corps lorsqu'il subit une modification élémentaire;

$K\,dT$ l'accroissement de sa chaleur sensible, K étant sa chaleur spécifique vraie, et $T = 273 + t^0$ sa température absolue (t en degrés centigrades);

A l'équivalent calorifique de l'unité de travail;

dI le travail intérieur élémentaire *produit;*

dE le travail extérieur élémentaire *produit.*

On a la relation générale

$$(1) \qquad dQ = K\,dT + A\,dI + A\,dE.$$

La somme $K\,dT + A\,dI$ est la différentielle d'une fonction U qui a été appelée *chaleur interne totale* par M. Zeuner, *énergie virtuelle* par M. Hirn. Elle a ceci de remarquable, que ses variations ne dépendent que de l'état initial et de l'état final du corps, et nullement de la manière dont le changement d'état s'est opéré. On appelle encore *énergie interne*, son équivalent mécanique.

Il existe pour chaque corps une certaine relation

$$(2) \qquad \varphi(p, v, T) = 0,$$

à l'aide de laquelle il suffit d'avoir deux des trois quantités p, v, T pour que l'état du corps soit déterminé. C'est cette relation qui est exprimée approximativement pour les gaz appelés *permanents*, par les lois de Mariotte et de Gay-Lussac :

$$\frac{pv}{T} = M, \tag{3}$$

M étant une constante qui dépend des unités adoptées et de la nature du gaz.

La quantité dU sera ainsi une fonction de deux des trois variables p, v, T, de v, T par exemple, considérées comme indépendantes, et quand le corps subira un changement fini quelconque, on aura

$$U - U_0 = \varphi(v_1, T_1) - \varphi(v_0, T_0),$$

quelle que soit la loi du changement entre l'état initial v_0, T_0 et l'état final v_1, T_1.

Il résulte de là que la variation de l'énergie virtuelle $U - U_0$ reste la même entre les mêmes limites, que le mode de changement soit *réversible ou non réversible*.

En partant des deux théorèmes fondamentaux de la thermodynamique, et du fait d'expérience, que pour l'air il existe un état où la relation (3) est vérifiée, on démontre [1] la relation suivante, applicable aux changements de toute espèce :

$$dU = K\,dT + A\,d\int\left(T\frac{dp}{dT} - p\right)dv, \tag{4}$$

où $\frac{dp}{dT}$ est la dérivée partielle de p par rapport à T, que l'on tire de l'équation (2).

Dans le problème actuel, $dQ = 0$, et $dE = 0$.

Donc

$$dU = 0,$$

---

[1] P. de Saint-Robert, *Principes de Thermodynamique*, p. 82; 1865.

et l'intégration entre les états v_1, T_1 ; v', T' donne

$$(5) \qquad K(T_1 - T') = A \int_{v_1 T_1}^{v' T'} \left(T \frac{dp}{dT} - p \right) dv.$$

Telle est la formule qui fera connaître T', quand on connaîtra la relation (2). Chacun des membres de cette équation exprime en calories le travail intérieur effectué dans l'opération. On verra aisément que si l'on prend pour cette relation la formule (3), on trouve

$$T_1 - T' = 0,$$

ce qui n'est pas justifié par l'expérience. Je vais appliquer la formule (5) à l'acide carbonique, pour lequel la formule (2) peut être calculée empiriquement dans certaines limites, à l'aide des données expérimentales de M. Regnault.

M. Rankine a calculé, d'après les expériences de M. Regnault sur l'échauffement de l'acide carbonique sous un volume constant, une formule empirique qui se prête très-bien au calcul, et dont MM. Joule et Thomson ont fait usage dans leur recherches sur l'écoulement des gaz à travers d'étroits orifices [1].

Voici cette formule

$$(6) \qquad p = \frac{p_0 v_0}{T_0} \frac{T}{v} - \frac{a p_0 v_0^2}{T v^2};$$

p_0, v_0, T_0 sont relatifs à 1 kilogramme de gaz à la température de la glace fondante, et sous la pression d'une atmosphère. On tire de cette formule

$$T \frac{dp}{dT} - p = \frac{2 a p_0 v_0^2}{T v^2}$$

et, en portant cette valeur dans l'équation (5), on a

$$T_1 - T' = \frac{2 A a p_0 v_0^2}{K} \left(\frac{1}{T_1 v_1} - \frac{1}{T' v'} \right),$$

---

[1] *Transactions philosophiques de la Société Royale de Londres*, t. CXLIV, 2e Partie, p. 337; 1854.

d'où

$$(7)\quad \begin{cases} T' = \dfrac{T_1}{2} - N + \sqrt{\left(\dfrac{T_1}{2} - N\right)^2 + N'}, \\ N = \dfrac{A a p_0 v_0^2}{K T_1 v_1}, \\ N' = \dfrac{2 A a p_0 v_0^2}{K v'}. \end{cases}$$

Le calcul est, comme on le voit, très-facile.

Avant d'appliquer numériquement la formule (7) il est important de voir comment la formule (6) satisfait aux diverses expériences de M. Regnault sur la compressibilité et sur la dilatation de l'acide carbonique.

M. Rankine a pris $a = 1,9$; mais j'ai trouvé que la valeur $a = 1,6$ était plus convenable, quand on avait égard à toutes les données expérimentales de M. Regnault. Le lecteur pourra juger la question, d'après le développement qui suit.

Dans son Mémoire sur la densité des gaz [1] M. Regnault dit qu'un ballon de verre de $9^{\text{lit}},881\,086$ à zéro contenait $19^{\text{gr}},539$ (moyenne de cinq expériences) de gaz acide carbonique, à zéro et sous la pression d'une atmosphère ; on déduit de là pour le volume d'un kilogramme de gaz dans les circonstances normales

$$v_0 = 0^{\text{mc}},505\,71.$$

A l'aide du tableau de la page 236 du tome XXVI des *Mémoires de l'Académie des Sciences de Paris*, on obtient

$$v = 0^{\text{mc}},38\,307$$

à zéro, sous la pression de 1000 millimètres de mercure. On calcule ensuite le volume spécifique à zéro et sous diverses pressions à l'aide de la formule de la page 426 du tome XXI des mêmes *Mémoires*, laquelle donne les résultats des ex-

---

(1) *Mémoires de l'Académie des Sciences de Paris*, t. XXI, p. 147 et 155.

périences faites sur l'acide carbonique vers 3 degrés ; on admet la même formule à zéro. Enfin, dans le Mémoire sur la dilatation des gaz [1], on trouve (p. 112) que, sous la pression de 3589 millimètres de mercure, le binôme de dilatation à volume constant de 0 à 100 degrés est

$$1 + 100\alpha = 1,38598,$$

et (p. 117) que le binôme de dilatation à pression constante est

$$1 + 100\alpha = \begin{cases} 1,37099 \text{ sous la pression } 760^{mm} \\ 1,38455 \quad \text{»} \quad 2520 \end{cases}$$

A l'aide de ces données, j'ai calculé la Table suivante dans laquelle la colonne p (1) donne les pressions observées, la colonne p (2) donne les pressions calculées d'après la formule (6), où $a = 1,6$; la colonne p (3) donne les pressions calculées d'après la même formule, où $a = 1,9$. On voit que les nombres de la colonne p (3) s'écartent tous dans le même sens des nombres de la colonne p (1), tandis que ceux de la colonne p (2) s'écartent d'abord dans un sens puis dans l'autre ; ce qui justifie l'emploi de $a = 1,6$.

v	T	p (1)	p (2)	p (1) − p (2)	p (3)	p (1) − p (3)
mc	°	mm	mm	mm	mm	mm
0,69333	373	760	756	+4	755	+5
0,38307	273	1000	996	+4	»	»
0,20779	373	2520	2508	+12	2504	+16
0,15008	273	2520	2510	+10	»	»
0,10437	273	3589	3578	+11	»	»
0,10437	373	4974	4955	+19	4950	+24
0,03831	273	9226	9257	−31	»	»
0,01915	273	16705	16961	−256	16380	+325

Entre zéro et 100 degrés, 1 atmosphère et 12 atmosphères, les valeurs de p (2) sont assez approchées ; mais à 22 atmosphères la différence p (1) — p (2) est assez grande, de sorte que la formule de M. Rankine n'est pas très-exacte ; mais j'ai cru devoir l'employer provisoire-

[1] *Mémoires de l'Académie des Sciences de Paris*, t. XXI.

ment, avec la modification relative à a que j'ai indiquée. Pour établir une formule empirique plus satisfaisante, il faudrait que nous eussions quelques données relatives aux températures élevées, ce qui nous manque tout à fait.

Application numérique de la formule (7).

$$v_1 = 0^{mc},10871,$$
$$v' = 0^{mc},52056.$$

Le rapport de ces deux nombres est celui que présentaient les réservoirs de mon appareil définitif.

Je considère 1 kilogramme d'acide carbonique à 10 degrés, passant du volume v_1 au volume v', dans les conditions du problème énoncé plus haut :

$$A = \frac{1}{425},$$
$$a = 1,6,$$
$$p_0 = 10334,$$
$$v_0 = 0^{mc},50571,$$
$$T_0 = 273^\circ,$$
$$T_1 = 283^\circ,$$
$$K = 0,17.$$

Cette valeur de K est la chaleur spécifique à volume constant à haute température. D'après M. Regnault la chaleur spécifique à pression constante est 0,2396 vers 200 degrés. Si le rapport des deux chaleurs spécifiques était 1,29, comme il semble être à la température ordinaire [1], on aurait K = 0,18. Mais il n'est pas prouvé que ce rapport ne croisse pas avec la température. M. Hirn a pris pour K la valeur 0,164. En prenant 0,17 je ne pense pas commettre une trop grande erreur.

Avec ces diverses données la formule (7) conduit à

$$T' = 280^\circ;$$

---

[1] A. Cazin, *Essai sur la détente et la compression des gaz sans variation de chaleur*. (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVI, p. 206; 1862.)

d'où

$$T_1 - T' = 3^\circ.$$

Ayant T' et v' on calculera la pression p' en millimètres de mercure, à l'aide de la formule (6), où $p_0 = 760^{mm}$. On trouve

$$p' = 753^{mm},15.$$

De même, en portant dans cette formule les valeurs de T_1, v_1, on aura, pour la pression initiale,

$$p_1 = 3572^{mm}\ (4^{atm},7).$$

Supposons qu'après la détente, la chaleur des parois rétablisse la température T_1 dans la masse gazeuze. Alors la pression, qui était p', deviendra p, et l'on calculera cette valeur en portant T_1, v' dans la formule (6) ; on a

$$p = 761^{mm},30.$$

Ainsi 1 kilogramme d'acide carbonique à 10 degrés et sous la pression de $4^{atm},7$ se détendant, sans travail extérieur et sans transmission de chaleur, jusqu'à la pression d'une atmosphère environ ($753^{mm},15$), subit un abaissement spontané de température de 3 degrés. Lorsqu'ensuite il reprend sa température primitive par l'action des parois, sa pression remonte de

$$p - p' = 8^{mm},15.$$

L'exemple que je viens de donner fournit des nombres tout à fait comparables à ceux que présentent mes expériences.

Je ferai remarquer qu'on a

$$p_1 v_1 = 388,31,$$
$$p' v' = 392,06,$$
$$p v' = 396,30.$$

Or le premier et le dernier de ces produits sont relatifs

à la même température T_1, et l'on a

$$\frac{p v'}{p_1 v_1} = 1,0206,$$

nombre qui concorde très-bien avec les expériences de M. Regnault sur la compressibilité de l'acide carbonique.

En comparant l'état initial et l'état final avant l'action calorifique des parois, on a

$$p' v' > p_1 v_1.$$

§ II. — *Du travail intérieur qui s'accomplit dans une masse gazeuze, lorsqu'elle s'écoule dans l'atmosphère sous une pression constante.*

Problème II. — Un gaz maintenu sous la pression constante p_1, et à la température constante T_1, s'écoule dans un espace à parois imperméables à la chaleur, où il est maintenu à la pression constante p' : calculer la température finale T' qui s'établit au delà de l'orifice, lorsque les molécules gazeuses ont perdu leurs vitesses en produisant de la chaleur.

Ce cas simple se rapporte aux expériences de MM. Joule et Thomson et à celles de M. Hirn.

Imaginons que le gaz soit contenu dans un cylindre indéfini (*fig.* 9) séparé en deux parties par la cloison E dans laquelle se trouve l'orifice. Dans l'écoulement permanent, il y a de chaque côté de la cloison un certain espace dans lequel les molécules du gaz acquièrent de la vitesse, et la perdent ensuite en reformant de la chaleur. Soient C et D deux tranches qui bornent cet espace, et μ la masse gazeuse qui y est contenue. Supposons que les cylindres aient une section égale à l'unité de surface, et considérons 1 kilogramme de gaz sous la pression p_1 et à la température T_1 ; il occupera un certain volume $v_1 = AC$. Pendant l'écoulement, la masse de gaz $1 + \mu$ passe de l'état AD à l'état CB,

et la partie BD $= v'$ contient 1 kilogramme de gaz à la température T′ et sous la pression p'. Comme dans les deux positions de la masse $1 + \mu$, la partie contenue dans l'espace CD reste dans le même état, on peut dire que 1 kilogramme de gaz a passé du volume AC au volume CB, et appliquer à ce changement la formule fondamentale de la thermodynamique (1).

Nous supposons que les parois du cylindre sont imperméables à la chaleur; alors $dQ = 0$; par suite s'il y a du travail extérieur effectué, il doit y avoir une variation de l'énergie virtuelle, équivalente à ce travail et de signe contraire. Examinons s'il y a un travail extérieur.

Le mouvement de la tranche A venant occuper la position C représente un travail $p_1 v_1$; celui de la tranche D passant en même temps en B représente un travail $p' v'$, pris avec un signe contraire à celui du précédent. Le travail $p_1 v_1$ est dépensé; le travail $p' v'$ est au contraire produit; finalement notre gaz s'est écoulé en produisant la quantité de travail $p' v' - p_1 v_1$, si la valeur de cette expression est positive; si elle est négative, le gaz a au contraire dépensé cette quantité de travail. Sans prévoir le signe de cette quantité, nous dirons seulement que

$$\int_{v_1\, p_1}^{v'\, p'} dE = p' v' - p_1 v_1.$$

Quant à la variation de l'énergie virtuelle, nous aurons la même expression que dans le paragraphe précédent, de sorte que l'équation du problème actuel est

$$(8)\quad K(T' - T_1) + A \int_{v_1\, T_1}^{v'\, T'} \left(T \frac{dp}{dT} - p\right) dv + A(p' v' - p_1 v_1) = 0,$$

d'où l'on tirera T′, quand on aura la fonction (2). Le second terme de l'équation (8) représente le travail intérieur évalué en calories. Je vais appliquer cette équation à l'acide carbonique.

En combinant les équations (8) et (6) on obtient

$$K(T' - T_1) + Ap_0v_0\left[\frac{T' - T_1}{T_0} + 3av_0\left(\frac{1}{T_1v_1} - \frac{1}{T'v'}\right)\right] = 0,$$

d'où l'on tire

$$(9)\qquad \begin{cases} T' = \dfrac{T_1}{2} - N + \sqrt{\left(\dfrac{T_1}{2} - N\right)^2 + N'}, \\ N = \dfrac{3Aap_0v_0^2T_0}{2T_1v_1(KT_0 + Ap_0v_0)}, \\ N' = \dfrac{3Aap_0v_0^2T_0}{v'(KT_0 + Ap_0v_0)}, \end{cases}$$

formules analogues aux formules (7).

Quand on aura calculé T′, on portera sa valeur et celle de v' dans la formule (6) et on en tirera p'; on obtiendra ensuite la quantité $p'v' - p_1v_1$.

Application numérique. — En employant les mêmes données que dans le paragraphe précédent, on trouve

$$\begin{aligned} T' &= 279^\circ,44 \\ T_1 - T' &= 3^\circ,56 \\ p' &= 751^{mm},63 \\ p'v' &= 391,27. \end{aligned}$$

Nous avons eu déjà

$$p_1v_1 = 388,31.$$

Donc $p'v' - p_1v_1$ est positif, et il y a production de travail extérieur pendant l'écoulement. Ce travail a été produit aux dépens de l'énergie virtuelle du gaz, et on s'explique par là comment l'abaissement de la température $T_1 - T'$ est plus grand que dans le premier problème.

Discussion des expériences de MM. Joule et Thomson et de M. Hirn.

MM. Joule et Thomson ont fait leurs expériences dans des conditions où le gaz reprenait à la sortie de l'orifice la

température initiale T_1. Dès lors les parois fournissaient à chaque unité de poids du gaz la chaleur $C_p\,(T_1 - T')$, C_p étant la chaleur spécifique à pression constante. Nous passerons aisément du cas précédent à celui-ci.

Le gaz était à l'état p', v', T', il passe à la température T_1 et au volume v'' sous la pression constante p'; il se dilate donc en produisant un travail extérieur $p'\,(v'' - v')$; son énergie virtuelle subit un accroissement

$$K\,(T_1 - T') + A\int_{v'\,T'}^{v''\,T_1}\left(T\frac{dp}{dT} - p\right)dv.$$

L'équation fondamentale (1) donne ainsi

$$(10)\quad C_p\,(T_1 - T') = K\,(T_1 - T') + A\int_{v'\,T'}^{v''\,T_1}\left(T\frac{dp}{dT} - p\right)dv + Ap'\,(v'' - v').$$

Cette équation peut donner v''. Mais on peut aussi ajouter membre à membre les équations (10) et (8), ce qui donne

$$(11)\quad C_p\,(T_1 - T') = A\int_{v_1\,T_1}^{v''\,T_1}\left(T\frac{dp}{dT} - p\right)dv + A\,(p'v'' - p_1v_1).$$

Cette formule fait connaître l'état final du gaz passant de l'état $p_1v_1T_1$ à l'état $p'v''T_1$, avec transmission de la chaleur externe $C_p\,(T_1 - T')$. On l'obtient d'ailleurs immédiatement à l'aide de l'équation fondamentale (1). En la calculant comme je l'ai fait, on a l'avantage de suivre graduellement l'opération dans ses deux phases.

Pour appliquer ces formules à l'acide carbonique, on n'a qu'à combiner l'équation (11) avec la formule (6) et on obtient la formule très-simple

$$(12)\qquad C_p\,(T_1 - T') = \frac{3\,A\,a\,p_0v_0^2}{T_1}\left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v''}\right),$$

de laquelle on peut tirer v''.

Je vais me servir de l'équation (12) pour vérifier le calcul de T′ fait à l'aide des équations (9).

Pour cela, je porte dans la formule (6) les valeurs $T_1 = 283^\circ$ et $p' = 751^{mm},63$ et j'en tire

$$v'' = 0^{mc},527\,296, \quad p'v'' = 396,33.$$

Ayant v'', je porte sa valeur dans l'équation (12), et posant $C_p = 0,216$, je trouve

$$T_1 - T' = 3^\circ,56,$$

qui est justement la valeur tirée des formules (9).

L'identité des nombres tient évidemment à la valeur de C_p ; mais la valeur que j'ai choisie est plutôt trop grande, de sorte qu'elle conduit à prendre $3^\circ,56$ comme un minimum. La plus petite valeur de C_p observée par M. Regnault est 0,187 ; ce nombre conduit à

$$T_1 - T' = 4^\circ,11,$$

et nous devons regarder cette valeur comme un maximum. MM. Joule et Thomson ont fait usage de la formule (12) en exprimant v_1 et v'' en fonction de p_1 et p' à l'aide de la loi de Mariotte. Posant en effet

$$p_1 v_1 = T_1 \frac{p_0 v_0}{T_0},$$

$$p' v'' = T_1 \frac{p_0 v_0}{T_0},$$

on a

$$(13) \qquad T_1 - T' = \frac{3 A a v_0 T_0}{C_p T_1^2} (p_1 - p').$$

Dans cette formule les pressions sont exprimées en unités de poids sur l'unité de surface ; si nous voulons les exprimer en atmosphères, nous prendrons

$$(14) \qquad T_1 - T' = \frac{3 A a v_0 T_0 . 10\,334}{C_p T_1^2} (n_1 - n')^{atm}.$$

Telle est la formule employée par les savants physiciens

anglais, p. 337 de leur Mémoire [1]. Examinons si elle concorde avec la formule (12). En y faisant, comme dans le calcul qui précède, $n_1 = 4^{atm},7$ et $n' = 0^{atm},989$, on trouve

$$T_1 - T' = 3^\circ,46,$$

nombre un peu plus petit que celui qu'on a tiré de la formule (12); mais la différence est assez faible pour que l'approximation de la formule (14) soit justifiée.

Toutes les formules qui précèdent font suivre la marche des phénomènes; mais elles ne peuvent donner des nombres très-exacts, à cause de l'incertitude qui règne sur la valeur de quelques-unes des constantes, telles que a, A, K et C_p. Ainsi MM. Joule et Thomson ont pris, d'après M. Rankine,

$$\log \frac{3\,A\,a v_0 . 10\,334}{C_p} = 2,5111438 \quad \text{et} \quad T_0 = 274,$$

au lieu de 2,4365685 et 273, que j'ai adoptés.

Par suite la formule (14) donne avec ces nombres

$$T_1 - T' = 4^\circ,09.$$

On lit, p. 336 du Mémoire cité, que le refroidissement observé avec une différence de pression de 60,601 livres par pouce carré était $5^\circ,049$ à la température de $12^\circ,844$.

Cet excès de pression équivaut à $n_1 - n' = 4^{atm},216$, si l'on prend pour une atmosphère la pression de 14,373 livres par pouce carré.

La formule (14) donne bien le nombre précédent avec les constantes de M. Rankine; mais avec celles qui ont été employées dans les calculs précédents, on obtient dans les mêmes circonstances $4^\circ,65$, nombre plus petit.

Il est possible que, dans les expériences de MM. Joule

---

[1] *Transactions philosophiques de la Société Royale de Londres*, t. CXLIV, 2e Partie.

Il y a une faute d'impression dans la dernière formule de la page 337 : on a omis le facteur $\frac{P_1 - P_2}{P_0}$.

et Thomson, le thermomètre ait été placé à une distance de l'orifice où la force vive du jet n'était pas encore complétement convertie en chaleur. Voyons en effet quelle était la manière d'opérer.

Dans le grand appareil décrit dans les tomes 143 et 144 des *Transactions de la Société Royale de Londres*, le gaz contenu dans un gazomètre est aspiré par une pompe, et refoulé dans un long serpentin entouré d'eau. Au bout de ce serpentin se trouve un cylindre de bois, dans lequel on a tassé du coton sur une longueur de 2,72 pouces et un diamètre de 1,5 pouce, et au delà est ajusté un tuyau qui ramène le gaz au gazomètre. La pompe entretient la circulation régulière, et maintient les pressions p_1 et p' constantes de chaque côté de la cloison poreuse. Les habiles physiciens ont pris les précautions les plus minutieuses pour obtenir des effets réguliers. Un thermomètre placé très-près de la cloison recevait le gaz après sa détente sous la forme d'une multitude de petits jets, ayant certainement très-peu de force vive, et quand les pressions étaient parfaitement constantes, ce thermomètre indiquait une température constante, notablement inférieure à la température extérieure.

Les effets généraux sont conformes à la théorie ; mais je ne crois pas que la méthode soit susceptible d'une grande précision. L'influence des parois et de la cloison poreuse sur le thermomètre était très-grande, comme les expérimentateurs l'ont observé, quand il y avait des variations de la pression p_1. En outre le gaz n'était pas complétement sec, et la correction de l'effet dû à l'humidité n'est guère certaine. Enfin la position du thermomètre devait avoir une énorme influence. Très-près de la cloison, les jets étaient encore animés d'une certaine vitesse, et la température devait croître assez rapidement depuis la cloison jusqu'à une certaine distance, à partir de laquelle elle devenait égale à la température extérieure. Il me semble

évident que l'effet observé sur le thermomètre n'indique pas la température que le gaz aurait, s'il rentrait au repos après la détente, sans action calorifique extérieure. Je pense que le thermomètre indiquait une température trop basse, et que l'hydrogène aurait pu produire des effets analogues à ceux de l'air dans les mêmes circonstances, comme cela s'est présenté dans mes propres expériences. Malheureusement on ne trouve pas le détail des observations qui ont été faites sur ce gaz.

La méthode employée par M. Hirn (1) n'est pas non plus à l'abri de toute objection. De la vapeur d'eau traverse, au sortir de la chaudière, un tuyau de 5 centimètres de diamètre, où elle est surchauffée; elle sort par un orifice de 4 millimètres dans une caisse cubique de bois, enveloppée de deux autres caisses concentriques. La vapeur détendue circule donc dans les intervalles des caisses avant de se répandre dans l'atmosphère, et par conséquent la cavité centrale est convenablement soustraite à l'action refroidissante des corps extérieurs. C'est dans cette cavité qu'est placé le thermomètre; il est parfaitement abrité par une cloison contre le choc direct du jet de vapeur, de sorte que les molécules de vapeur ne viennent le toucher qu'après avoir perdu leurs vitesses. Mais à cause de la largeur de l'orifice, les molécules de vapeur ont une grande vitesse de chaque côté de l'orifice, et il y a un grand abaissement de température, dû à cette vitesse, entre l'orifice et la cloison. Dès lors le rayonnement des parois est notable, et le jet ne rentre au repos qu'après avoir reçu de la chaleur du dehors; la température finale observée sur le thermomètre est donc trop élevée. Cette objection a été faite par M. Combes (2).

---

(1) *Exposition analytique et expérimentale de la Théorie mécanique de la chaleur*, 2e édition, p. 177; 1865.

(2) *Exposé des principes de la Théorie mécanique de la chaleur;* par M. Combes, p. 238; 1867.

Je ne pense pas que les effets thermiques dont il s'agit puissent être étudiés très-exactement à l'aide du thermomètre. L'action inévitable des parois empêche à elle seule toute précision.

M. Hirn a donné dans un de ses derniers Mémoires des formules très-simples, à l'aide desquelles on peut résoudre les problèmes qui nous occupent ([1]). J'ai essayé de les appliquer; mais les résultats auxquels elles conduisent diffèrent de ceux que j'ai donnés.

En suivant la méthode imaginée par M. Hirn, et qui est appliquée dans le Mémoire cité aux vapeurs d'eau, de bichlorure de carbone, de sulfure de carbone, d'alcool, d'éther, j'ai calculé pour l'acide carbonique une formule

$$p = a\frac{T}{v} - b\left(\frac{v_0}{v}\right)^{\beta}. \tag{15}$$

Mais je n'ai pas trouvé pour les constantes a, b, β des valeurs qui fissent concorder suffisamment la formule avec le tableau de la page 56. Si cette concordance était établie, cette formule tiendrait lieu de la formule de M. Rankine, et, introduite dans les équations précédentes, elle résoudrait nos problèmes.

Par exemple, dans notre problème du § I, la formule (5) donnerait

$$T_1 - T' = \frac{A b v_0^{\beta}}{K(\beta - 1)}\left(\frac{1}{v_1^{\beta-1}} - \frac{1}{v'^{\beta-1}}\right).$$

Les calculs que j'ai faits dans le second problème indiquent qu'il est bien distinct du premier. Pour que les effets mécaniques et thermiques fussent les mêmes dans ces deux problèmes, il faudrait que l'on eût

$$p'v' = p_1 v_1,$$

et cette égalité ne me semble pas possible. La contradiction

([1]) G.-A. Hirn, *Mémoire sur la Thermodynamique.* (*Annales de Chimie et de Physique*, p. 91; mai 1867.)

pourrait bien n'être qu'apparente, entre les résultats auxquels je suis arrivé, et ceux qu'a trouvés M. Hirn. Aussi ce n'est pas par esprit de critique que je la signale ici. Cherchant à résoudre ces questions qui ont déjà été traitées par mon excellent ami, à l'aide d'une méthode autre que la sienne, je rencontre des différences, qui peuvent s'expliquer par l'incertitude des données numériques. L'importance de la formule (15), dont M. Hirn s'est servi avec avantage pour l'étude des vapeurs, m'imposait la comparaison des deux méthodes, et je l'ai faite avec l'espoir qu'elle pourra contribuer à éclaircir une question délicate de thermodynamique.

§ III. — *Du travail intérieur dans un gaz qui subit une détente ou une compression, sans action calorifique externe, et dont la force élastique fait à chaque instant équilibre à la pression exercée sur sa surface.*

Problème III. — Un kilogramme de gaz à la température T_1 passe du volume v_1 au volume v_2 en surmontant une pression extérieure, égale à chaque instant à sa force élastique, sans qu'il y ait ni addition ni soustraction de chaleur externe : connaissant v_1, T_1 et v_2, calculer la température finale T_2 et le travail interne effectué.

Cette opération appartient au genre de celles qu'on appelle *réversibles*. Elle est irréalisable dans la pratique; mais une masse gazeuse qui pousse un piston dans un cylindre, ou qui est comprimée par le piston assez vite pour que la chaleur externe soit négligeable, se comporte à peu près comme dans le problème posé.

On peut représenter la quantité de chaleur externe que prend le gaz en changeant d'état par

$$Q = \int T d\varphi,$$

φ étant une fonction de deux des variables p, v, T, que

M. Rankine a désignée sous le nom de *fonction thermodynamique*.

Si l'on prend pour variables v et T on a [1]

$$\varphi = K \mathcal{L} T + A \int \frac{dp}{dT} dv,$$

$\frac{dp}{dT}$ étant la dérivée partielle de p, déduite de la relation (2).

Dans le problème actuel $Q = 0$; donc $\varphi = \text{const.}$, et par suite

$$(16) \qquad K \mathcal{L} \frac{T_2}{T_1} + A \int_{v_1 T_1}^{v_2 T_2} \frac{dp}{dT} dv = 0.$$

Cette équation étant combinée avec la relation (2) servira à calculer T_2, quand on connaîtra T_1, v_1, v_2. Quant aux pressions initiale et finale p_1, p_2, on les calculera à l'aide de la relation (2).

On pourra ensuite établir une relation entre p et v, qui servira à calculer le travail extérieur

$$\int_{v_1}^{v_2} p\, dv.$$

Enfin le travail intérieur sera

$$\int_{v_1 T_1}^{v_2 T_2} \left(T \frac{dp}{dT} - p \right) dv.$$

Le problème est donc résolu.

Pour l'acide carbonique en particulier, on se servira de la formule (6), et l'équation (16) deviendra

$$(17) \qquad \mathcal{L} \frac{T_1}{T_2} + \frac{A a p_0 v_0^2}{K v_2 T_2^2} = \frac{A p_0 v_0}{K T_0} \mathcal{L} \frac{v_2}{v_1} + \frac{A a p_0 v_0^2}{K v_1 T_1^2}.$$

On en tirera T_2 par tâtonnements.

---

[1] P. de Saint-Robert, *Principes de Thermodynamique*, p. 69; 1865.

Le travail intérieur effectué sera

$$2ap_0v_0^2\left(\frac{1}{T_1v_1}-\frac{1}{T_2v_2}\right).$$

Si le travail extérieur était nul, comme dans le § I, entre les mêmes volumes initial et final, on aurait évidemment une température finale $T' > T_2$, et nous avons vu dans ce paragraphe que le travail intérieur était

$$2ap_0v_0^2\left(\frac{1}{T_1v_1}-\frac{1}{T'v_2}\right).$$

Il serait donc plus grand que le précédent.

D'après cela, le travail intérieur ne serait pas une fonction du volume seul, et il y aurait un travail intérieur dépensé pendant le refroidissement à volume constant, qui devrait ramener le gaz de l'état v_2T' à l'état v_2T_2. En d'autres termes, les forces moléculaires devraient créer de la chaleur pendant ce refroidissement.

Réciproquement pendant l'échauffement à volume constant, il y aurait un travail intérieur produit.

Il est probable que la chaleur spécifique apparente à volume constant décroît quand la température s'élève. Soient C_v cette chaleur spécifique; C_p la chaleur spécifique à pression constante (déterminée par M. Regnault); $\frac{C_p}{C_v}=\gamma$.

La quantité C_p croît notablement avec la température; il paraît donc probable que γ croît assez rapidement avec la température.

C'est à l'expérience de justifier ces prévisions. La méthode que j'ai décrite dans ces *Annales*, en 1862, permettrait d'étudier γ jusqu'à 100 degrés. L'appareil décrit dans la première Partie de ce travail conviendrait assez bien. J'espère pouvoir faire quelques tentatives dans ce sens.

Les calculs indiqués dans ce paragraphe ne seraient en ce moment d'aucune utilité; car je ne connais pas d'expériences sur la détente et la compression de l'acide carbo-

nique. Je me contente en ce moment de les indiquer, me réservant de les appliquer dans une étude spéciale, et de rappeler que ma méthode permet de trouver la relation qui existe entre la pression et le volume d'un gaz qui est comprimé ou dilaté dans les conditions posées par l'énoncé du problème. Jusqu'à présent, on paraît admettre une relation

$$(18) \qquad p\,v^{\beta} = \text{const.},$$

telle qu'elle a été établie par Laplace et Poisson, avant l'apparition de la théorie thermodynamique. Dans les expériences récentes, que nous avons faites, M. Hirn et moi, sur la détente de la vapeur d'eau, la valeur de β a varié très-peu, de sorte qu'on pourrait accepter sa constance, en rejetant les variations sur les erreurs expérimentales. Telle est, je crois, l'opinion de M. Hirn et de M. Zeuner [1]. J'ai entrepris de nouvelles recherches sur l'acide carbonique, qui pourront éclaircir cette question.

§ IV. — *Du passage d'un gaz d'un réservoir où il est comprimé, dans un second réservoir qui contient une certaine quantité du même gaz raréfié.*

Le problème qui se rapporte aux expériences décrites dans la première Partie de ce Mémoire est le suivant que nous pouvons résoudre, en nous servant des relations établies dans les paragraphes précédents.

Problème IV. — Dans un réservoir A, de volume V_1, se trouve un certain poids de gaz sous la pression p_1 et à la température T_1. Dans un second réservoir B, de volume V_2, se trouve un autre poids du même gaz, sous la pression $p_2 < p_1$ et à la même température T_1. On fait communiquer entre eux ces deux réservoirs : déterminer l'état du

---

[1] G. Zeuner, *Ueber das Verhalten der überhitzten und der gemischten Wasserdämpfe.* (*Civilingenieur*, 13e année; 1867.)

gaz, quand les tourbillonnements ont cessé, en supposant les parois imperméables à la chaleur.

Désignons par m_1, m_2 les poids de gaz contenus respectivement dans les réservoirs A et B. Il est aisé de déduire ces valeurs de la relation (2), quand on connaît p_1, p_2 et T_1. En effet on tirera de cette relation les volumes spécifiques v_1 et v_2, et on aura

$$m_1 = \frac{V_1}{v_1}, \quad m_2 = \frac{V_2}{v_2}.$$

Imaginons que le réservoir B ait la forme d'un cylindre, et qu'un piston sans masse soit appliqué contre l'orifice du réservoir A, supposé d'abord fermé. Quand on ouvre cet orifice, le gaz m_1 pousse le piston ; des tourbillonnements ont lieu de chaque côté de l'orifice, tandis que le gaz m_2 reçoit une pression à laquelle sa force élastique fait à chaque instant équilibre. Il y a un moment où les tourbillonnements ayant cessé, l'état du gaz m_1 est $V_1 + x$, p', T', et celui du gaz m_2 est $V_2 - x$, p', T''. Le problème ainsi posé ne diffère pas, quant à l'effet final, de celui qui nous occupe, bien que dans celui-ci le mélange des masses m_1, m_2 commence en même temps que l'écoulement.

Le gaz m_1 produit un travail extérieur qui est entièrement dépensé par le gaz m_2, de sorte que, si l'énergie virtuelle de m_1 a diminué d'une quantité équivalente à ce travail, l'énergie virtuelle de m_2 a augmenté de la même quantité. La somme de ces deux énergies est restée constante.

Désignons par v le volume spécifique du gaz, par ΔU l'accroissement de l'énergie virtuelle dans l'unité de poids; nous aurons pour l'accroissement algébrique de l'énergie du gaz m_1

$$m_1 \Delta U_a = m_1 K(T' - T_1) + m_1 A \int_{v_1 T_1}^{v' T'} \left(T \frac{dp}{dT} - p \right) dv,$$

puis pour le gaz m_2

$$m_2 \Delta U_b = m_2 K(T'' - T_1) + m_2 A \int_{v_2 T_1}^{v'' T''} \left(T \frac{dp}{dT} - p \right) dv,$$

et enfin

$$(19) \qquad m_1 \Delta U_a + m_2 \Delta U_b = 0.$$

Après avoir calculé les intégrales à l'aide de la relation (2)

$$p = \varphi(v, T)$$

et posé

$$v_1 = \frac{V_1}{m_1}, \quad v' = \frac{V_1 + x}{m_1}, \quad v_2 = \frac{V_2}{m_2}, \quad v'' = \frac{V_2 - x}{m_2},$$

on aura une première équation entre x, T', T''.

Si l'on connaît la relation entre p et v qui exprime la loi de la compression du gaz m_2 (§ III), on aura

$$(20) \qquad p' = \psi(p_2, v_2, v'') = \varphi(T'', v''),$$

deuxième équation entre x et T''.

Enfin on aura semblablement

$$(21) \qquad \psi(p_2, v_2, v'') = \varphi(T', v'),$$

troisième équation entre x et T', qui, jointe aux précédentes, achèvera de déterminer les inconnues du problème.

Pour l'acide carbonique, si l'on prend pour (2) la formule (6) et pour (20) la formule approximative

$$p' = p_2 \left(\frac{V_2}{V_2 - x}\right)^{\beta},$$

les équations (19), (20), (21) deviendront

$$(19\,bis)\; m_1 K(T' - T_1) + m_2 K(T'' - T_1) + 2 A a p_0 v_0^2 \left[\frac{m_1^2}{V_1 T_1} - \frac{m_1^2}{(V_1 + x) T'} + \frac{m_2^2}{V_2 T_1} - \frac{m_2^2}{(V_2 - x) T''}\right] = 0,$$

$$(20\,bis)\; p_2 \left(\frac{V_2}{V_2 - x}\right)^{\beta} = \frac{p_0 v_0}{T_0} \cdot \frac{T'' m_2}{V_2 - x} - \frac{a p_0 v_0^2 m_2^2}{T''(V_2 - x)^2},$$

$$(21\,bis)\; p_2 \left(\frac{V_2}{V_2 - x}\right)^{\beta} = \frac{p_0 v_0}{T_0} \cdot \frac{T' m_1}{V_1 + x} - \frac{a p_0 v_0^2 m_1^2}{T'(V_1 + x)^2}.$$

Après l'instant que nous considérons, il y a échange de chaleur entre les gaz m_1 et m_2; le premier reçoit de la chaleur, le second en perd, et le piston revient un peu en arrière. Quand l'échange est achevé, nous avons un état d'équilibre définitif : les deux masses m_1 et m_2 sont à la même température θ; les volumes spécifiques sont égaux,

$$\frac{V_1 + y}{m_1} = \frac{V_2 - y}{m_2};$$

enfin la pression commune est p.

De la dernière égalité on tire

$$(22) \qquad y = \frac{m_1 V_2 - m_2 V_1}{m_1 + m_2}.$$

L'équation (19) suffit à elle seule pour calculer θ. Quant à p, sa valeur se tire de la relation (2).

Pour l'acide carbonique, nous aurons

$$(m_1 + m_2) K (\theta - T_1) + 2 A a p_0 v^2 \left[\frac{m_1^2}{T_1 V_1} - \frac{m_1^2}{\theta (V_1 + y)} + \frac{m_2^2}{T_1 V_2} - \frac{m_2^2}{\theta (V_2 - y)} \right] = 0,$$

équation qui, combinée avec (22), donne

$$(23) \qquad \left\{ \begin{aligned} \theta &= \frac{T_1}{2} - N + \sqrt{\left(\frac{T_1}{2} - N\right)^2 + N'}, \\ N &= \frac{A a p_0 v_0^2 (m_1^2 V_2 + m_2^2 V_1)}{K T_1 V_1 V_2 (m_1 + m_2)}, \\ N' &= \frac{2 A a p_0 v_0^2}{K (V_1 + V_2)}. \end{aligned} \right.$$

Enfin la pression finale sera d'après (6)

$$(24) \qquad p = \frac{p_0 v_0}{T_0} \cdot \frac{\theta (m_1 + m_2)}{V_1 + V_2} - \frac{a p_0 v_0^2 (m_1 + m_2)^2}{\theta (V_1 + V_2)^2}.$$

Remarquons qu'en faisant $m_2 = 0$, $m_1 = 1$ dans ces deux formules, on retrouve les équations (6) et (7) du § I.

Car V_1 devient le volume spécifique v_1, et $V_1 + V_2$ est le volume spécifique final v'.

Je vais donner quelques exemples numériques des équations (23) et (24) en prenant, comme dans les exemples précédents, les données qui se rapportent à mes expériences.

Exemple I. — Je considère, comme dans le § I, un kilogramme de gaz acide carbonique contenu dans l'appareil à la température ordinaire; une pompe fait passer le gaz du réservoir B dans le réservoir A, jusqu'à la pression de $3^{atm},8$.

Pour connaître le poids m_1 de gaz qui est dans le réservoir A, il suffit de calculer par la formule (6) le volume spécifique v_1, sous la pression de $3^{atm},8$ et à $T_1 = 283^\circ$; on trouve

$$v_1 = 0^{mc},13514.$$

J'ai déjà supposé précédemment

$$V_1 = 0^{mc},10871$$
$$V_2 = 0^{mc},41185,$$

nombres qui sont dans le rapport des capacités de mon appareil; alors

$$m_1 = \frac{V_1}{v_1} = 0^{kg},80442.$$

Le poids m_2 de gaz resté en B est simplement

$$m_2 = 1 - m_1 = 0^{kg},19558.$$

Il est aussi aisé de calculer la pression p_2 de la masse m_2. En effet on a pour son volume spécifique

$$v_2 = \frac{V_2}{m_2} = 2^{mc},10582.$$

Par suite la pression se calcule par la formule (6) : on a

$$p_2 = 0^{atm},24,$$

nombre qui diffère peu de celui de la série IX.

Portant dans la formule (23) les valeurs de V_1, V_2, m_1, m_2, on trouve

$$\theta = 281^\circ,25,$$
$$T_1 - \theta = 1^\circ,75;$$

puis avec la formule (24)

$$p' = 756^{mm},68,$$
$$p - p' = 4^{mm},62,$$

à cause de

$$p = 761,30 \text{ (p. 58, § I).}$$

Exemple II. — Posons $p_1 = 2^{atm},425$ comme dans la série X.

On trouve, en suivant la même marche,

$$v_1 = 0^{mc},21338,$$
$$m_1 = 0,50947,$$
$$m_2 = 0,49053,$$
$$v_2 = 0,83960,$$
$$p_2 = 0^{atm},62 \text{ (l'expérience donnait } 0,60),$$
$$\theta = 282^\circ,56,$$
$$T_1 - \theta = 0^\circ,44,$$
$$p' = 760,11,$$
$$p - p' = 1^{mm},2.$$

Exemple III. — Remplaçons le réservoir B de $0^{mc},41185$ par un autre de $0^{mc},73850$, comme dans les expériences. Alors la masse $m_1 + m_2$ du gaz qui remplit tout l'appareil sous la pression ordinaire sera

$$m_1 + m_2 = \frac{0,73850 + 0,10871}{0,41185 + 0,10871} = 1^{kg},62787.$$

Prenons comme dans le premier exemple

$$m_1 = 0^{kg},80442;$$

alors le réservoir A contient le gaz sous la pression $3^{atm},8$.

On a ensuite

$$m_2 = 1,62787 - 0,80442 = 0,82345,$$
$$v_2 = 0^{mc},89684,$$
$$p_2 = 0^{atm},58,$$
$$\theta = 281^{\circ},74,$$
$$T_1 - \theta = 1^{\circ},26,$$
$$p' = 757^{mm},88,$$
$$p - p' = 3^{mm},42.$$

Ces valeurs sont conformes aux observations faites dans le § X de la première Partie.

Pour faciliter la comparaison, j'ai rassemblé tous les nombres calculés dans un même tableau :

V_1	V_2	p_1 atm.	p_2 atm.	$T_1 - T'$ °	$p - p'$ en acide sulfurique. mm
0,10871	0,41185	4,7	0,00	3,00	65
0,10871	0,41185	3,8	0,24	1,75	37
0,10871	0,41185	2,425	0,62	0,44	9
0,10871	0,73850	3,8	0,58	1,26	27

Les calculs que je viens de faire montrent quelle est la part du travail intérieur dans les modifications que subit la courbe XX, quand on change la pression p_1 et les dimensions du réservoir B. Comme ils indiquent exactement le sens et, jusqu'à un certain point, la grandeur de ces modifications, tels qu'ils ont été observés, ils nous donnent une nouvelle preuve de ce travail intérieur.

DOSAGE DU CARBONE DANS LA FONTE, LE FER ET L'ACIER;

PAR M. BOUSSINGAULT.

Une fonte blanche provenant d'un minerai traité au charbon de bois, près de Medellin, province d'Antioquia, dans l'Amérique méridionale, a donné à l'analyse :

Carbone combiné	4,40
Graphite	0,00
Silicium	0,75
Phosphore	0,07
Soufre	traces
Arsenic	0,00
Azote	0,01
Manganèse	0,84
Chrome	1,95
Vanadium	traces
Fer	92,50
	100,52

Cette fonte, à petites lamelles, a une densité de 7,45 : sa dissolution dans l'acide chlorhydrique est d'un beau vert.

L'azote a été dosé par un procédé décrit il y a quelques années (1).

(1) BOUSSINGAULT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXIII, p. 336.

On a pulvérisé une trentaine de grammes de fonte, afin d'avoir un échantillon homogène.

I. 3 grammes ont été traités par 15 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, et la dissolution, comme la partie insoluble, introduites dans un ballon d'un litre de capacité. Après avoir ajouté 400 centimètres cubes d'eau exempte d'ammoniaque, et de la chaux éteinte, renfermant 10 grammes de chaux vive, récemment calcinée au rouge, on a mis le ballon en relation avec un serpentin. Pour doser, par la méthode volumétrique, l'ammoniaque dans l'eau que l'on allait obtenir par une distillation fractionnée, on a employé de l'acide sulfurique dilué dont une pipette de 10 cen-

Dans 3 grammes de fonte on a trouvé :

	gr
Azote.....	0,00037
Dans 6 grammes.....	0,00070
Azote pour 100.....	0,0118

---

timètres cubes était saturée par $0^{gr},02125$ d'ammoniaque, soit $0^{gr},0175$ d'azote.

Cette pipette d'acide dilué a été *titrée* par de l'eau de chaux; pour en opérer la saturation, il en a fallu $26^{cc},20$.

On a distillé :

1re *prise*, 50 centimètres cubes.

	cc	
Titre de l'acide, avant.....	26,20	(eau de chaux).
» après.....	25,75	
Différ.	0,45 = Azote,	gr 0,00030

2e *prise*, 50 centimètres cubes.

Titre de l'acide, avant.....	26,20	
» après.....	26,10	
Différ.	0,10 = Azote,	0,00007
		0,00037

II. 6 grammes de fonte attaqués par 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique. Ajouté dans le ballon : eau, 400 centimètres cubes; chaux, 20 grammes.

Retiré par la distillation :

1er *prise*, 50 centimètres cubes.

	cc	
Titre de l'acide, avant.....	26,20	(eau de chaux).
» après.....	25,30	
Différ.	0,90 = Azote,	gr 0,00060

2e *prise*, 50 centimètres cubes.

Titre de l'acide, avant.....	26,20	
» après.....	26,05	
Différ.	0,15 = Azote,	0,00010

3e *prise*, 100 centimètres cubes.

Titre de l'acide, avant.....	26,20	
» après.....	26,20	
Différ.	0,00	

Dans 6 grammes de fonte : azote.....	0,00070
Dans 3 grammes de fonte : azote.....	0,00037
Dans 9 grammes.....	0,00107

Dans 100 grammes de fonte : azote, $0^{gr},012$.

Le dosage du carbone ayant présenté de sérieuses difficultés, j'ai été conduit à en faire une étude particulière. Après bien des essais, je me suis arrêté à un procédé fondé sur la transformation du fer en protochlorure, sans qu'il y ait la moindre émission d'un gaz pouvant entrainer ou brûler du carbone.

L'agent que je fais intervenir est le bichlorure de mercure. J'ai d'abord opéré par la voie sèche, et ensuite, avec plus de succès, par la voie humide.

Attaque du fer par la voie sèche.

La fonte, le fer, l'acier en poudre sont traités par une proportion de bichlorure de mercure renfermant quatre à cinq fois le chlore nécessaire à la transformation du fer en chlorure. Une partie du bichlorure de mercure occupe le fond d'un tube de verre fermé à une extrémité et disposé sur un fourneau comme s'il s'agissait d'une analyse organique; une nacelle de platine contenant le métal mêlé à du bichlorure est placée au milieu du tube dont l'ouverture aboutit à un petit ballon à deux tubulures ; l'une de ces tubulures porte un long tube effilé ayant pour objet de mettre l'opérateur à l'abri des vapeurs mercurielles. Les chlorures de mercure et le mercure réduit se condensent dans le ballon ; il ne s'échappe rien par la partie effilée du tube, si ce n'est un peu de chlorure de silicium en vapeur quand on attaque des fontes riches en silicium.

On chauffe d'abord la partie antérieure, puis le fond du tube; c'est quand le tube est rempli de vapeur de bichlorure de mercure que l'on chauffe la nacelle de platine. Lorsque tout le bichlorure a été expulsé, on ferme la pointe du tube effilé et on laisse refroidir. Après l'opération, dans la nacelle, se trouve en beaux cristaux le chlorure de fer qui n'a pas été volatilisé. On le dissout en plongeant la nacelle de platine dans un verre conique rempli d'eau.

Le résidu noir, très-divisé, déposé au fond du vase est recueilli sur un double filtre. On le lave à l'eau chaude, on le sèche à l'étuve. Après la dessiccation, et aussi rapidement que possible, on pèse le filtre chargé de la matière charbonneuse ; en en retranchant le poids du filtre extérieur, on a celui du charbon.

Avant de recueillir le résidu laissé par le chlorure de fer, il convient de s'assurer si la totalité du fer a été attaquée par le bichlorure de mercure.

A cet effet, on verse de l'acide chlorhydrique : s'il ne reste pas de fer métallique, l'acide ne détermine pas de dégagement d'hydrogène.

La matière charbonneuse contient autre chose que du charbon ; on la brûle, et, en faisant les corrections nécessoires, on a par la perte au feu le poids du carbone.

Voici quelques résultats :

I. 1 gramme de fonte blanche de Ria, attaqué par 25 grammes de bichlorure, a fourni :

Matière charbonneuse		gr 0,049
Après combustion :		
Résidu	gr 0,005	»
Cendres du filtre	0,003	»
Résidu	0,002	0,002
Carbone		0,047

II. 1 gramme de fonte blanche de Ria, attaqué par 20 grammes de bichlorure :

Matière charbonneuse		gr 0,051
Après combustion :		
Résidu	gr 0,008	»
Cendres du filtre	0,004	»
Résidu	0,004	0,004
Carbone		0,047

III. 1 gramme de fonte blanche de Ria, attaqué par 20 grammes de bichlorure :

		gr
Matière charbonneuse		0,049
Après combustion :		
	gr	
Résidu	0,010	»
Cendres du filtre	0,004	»
Résidu	0,006	0,006
Carbone		0,043

IV. Dans une autre expérience 1 gramme de fonte a donné $0^{gr},049$ de carbone.

Ainsi les quantités de carbone dosées par ce procédé, dans 1 gramme de la même fonte blanche préalablement pulvérisée, ont été

	gr
I	0,047
II	0,047
III	0,043
IV	0,049

La plus grande différence, $0^{gr},006$, est notable si l'on considère que les dosages ont été faits sur un même échantillon ; le tamisage de la fonte pulvérisée était d'ailleurs indispensable, autrement la chloruration du fer par le bichlorure eût été incomplète ; la dessiccation, la pesée d'un charbon aussi divisé adhérant au filtre offraient des difficultés de nature à faire renoncer au procédé. Heureusement que dans le cours de ces expériences, on avait reconnu que la chloruration du fer par le bichlorure s'accomplissait aisément à froid, sous l'influence de l'eau, alors même que le métal était en poudre grossière, en copeaux.

Attaque du fer par la voie humide.

En triturant le fer avec du bichlorure de mercure et de l'eau on le transforme rapidement en protochlorure. Si

la proportion de bichlorure est suffisante, il n'y a que fort peu de mercure réduit. Les produits de la réaction consistent en protochlorure de fer soluble et en protochlorure de mercure insoluble :

$$2\,(HgCl) + Fe = FeCl + Hg^2Cl.$$

D'après cette équation, pour faire passer à l'état de protochlorure 28 de fer, il faudrait employer 271 de bichlorure de mercure. On obtiendrait, s'il n'y avait pas de mercure révivifié, 63,5 de photochlorure de fer et 235,5 de protochlorure de mercure.

Pour chlorurer 1 de fer, il faudrait par conséquent faire agir sur ce métal 9,68 de bichlorure de mercure. Afin de rendre la chloruration assez active pour qu'il y ait le moins possible de mercure réduit, il convient d'employer une partie de fer, et 15 à 20 parties de bichlorure.

La fonte blanche pulvérisée, la fonte grise, l'acier ou le fer débités en copeaux à l'aide d'une machine à raboter, sont mêlés avec le bichlorure en poudre ; on met assez d'eau pour humecter fortement le mélange, que l'on triture dans un mortier d'agate, ou dans un mortier de verre, si l'on ne craint pas d'introduire de la silice. La matière, dans le mortier, doit être amenée à la consistance d'une pâte peu épaisse. La chloruration est généralement terminée en une demi-heure. On s'en aperçoit à ce que l'on ne sent plus sous le pilon la résistance qu'opposent les grains métalliques non attaqués; du mortier d'agate, la pâte passe dans un verre de Bohême.

Par suite des lavages du mortier, la pâte est ordinairement délayée dans un volume d'eau de 200 à 250 centimètres cubes. Si la trituration a été faite dans un mortier de verre assez profond, il est inutile de transvaser la pâte, il suffit d'ajouter dans le mortier même l'eau nécessaire à la dilution. La pâte diluée est portée dans une étuve, après qu'on y a versé quelques centimètres cubes d'acide

chlorhydrique, uniquement pour prévenir l'oxydation du fer ; on maintient le mélange, pendant une heure environ, à une température de 60 à 80 degrés, puis on le jette sur un filtre ; le protochlorure de mercure insoluble mêlé au charbon est abondamment lavé à l'eau chaude. Ce lavage s'exécute d'ailleurs avec une grande facilité. Le filtre est séché ; on en détache le protochlorure pour le placer dans une nacelle de platine, qu'il est bon de couvrir d'une lame du même métal. Cependant, si la nacelle a une capacité suffisante pour ne pas être remplie jusqu'aux bords, on peut se dispenser d'y ajuster la lame faisant office de couvercle.

La nacelle est introduite dans un tube de verre en communication avec un générateur d'hydrogène sec; on la chauffe graduellement jusqu'au rouge sombre dans le courant de gaz. Le protochlorure de mercure est volatilisé et entraîné sans éprouver de décomposition; du moins n'y a-t-il que très-peu de métal révivifié.

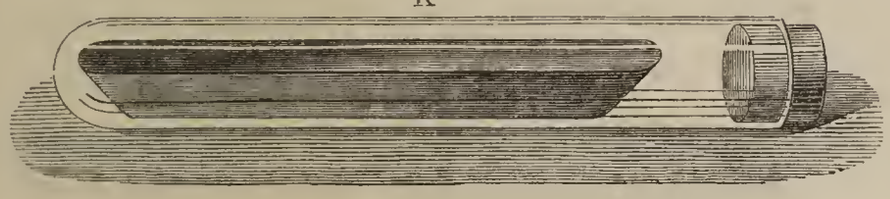
La volatilisation du protochlorure de mercure pourrait être effectuée tout aussi bien dans l'azote; mais, indépendamment de ce qu'il n'est pas aisé d'établir un courant soutenu de ce gaz, il y aurait encore à redouter dans l'azote la présence d'un peu d'oxygène. Sous ce rapport, l'hydrogène offre plus de sécurité, surtout en adoptant une disposition importée de l'École Normale au Conservatoire des Arts et Métiers, consistant à faire passer l'hydrogène sec sur une colonne d'éponge de platine avant qu'il parvienne dans le tube où est la nacelle. L'éponge chauffée à une température voisine du rouge retient l'arsenic et détermine la disparition de la moindre quantité d'oxygène que le gaz hydrogène peut contenir.

A mesure que le protochlorure de mercure volatilisé est entraîné par le courant de gaz, la présence du carbone devient de plus en plus manifeste. On laisse refroidir la nacelle dans l'hydrogène, en continuant le courant pour chasser les vapeurs mercurielles, puis on la pèse après l'a-

voir enfermée dans un étui de verre mince fermant avec un liége, ainsi que le représente la *fig.* 1 (1).

Fig. 1.

K



Après la pesée, la nacelle est posée sur un triangle en platine. Le charbon qu'elle contient est d'un beau noir, extrêmement divisé. Ordinairement il s'allume, pour peu que l'on chauffe au rouge un point de la nacelle; la combustion se propage de proche en proche. C'est généralement le cas pour le charbon extrait des fontes blanches, du fer et de l'acier. Le graphite provenant des fontes grises ne brûle bien qu'avec le concours de l'oxygène pur.

Après la combustion, le carbone laisse un résidu, une cendre tantôt blanche et siliceuse, tantôt rouge ou rosâtre, teintes occasionnées par de l'oxyde de fer. Il est évident que le poids du carbone, constaté avant la combustion, doit être diminué du poids du résidu, à l'état où il existait dans le carbone. Pour ramener ce résidu à cet état, il faut le maintenir au rouge dans un courant de gaz hydrogène, et l'y laisser refroidir avant de le peser.

L'appareil en usage dans mon laboratoire pour dégager le carbone mêlé au protochlorure de mercure résultant de l'action du sublimé corrosif sur un fer carburé est représenté dans la *fig.* 2.

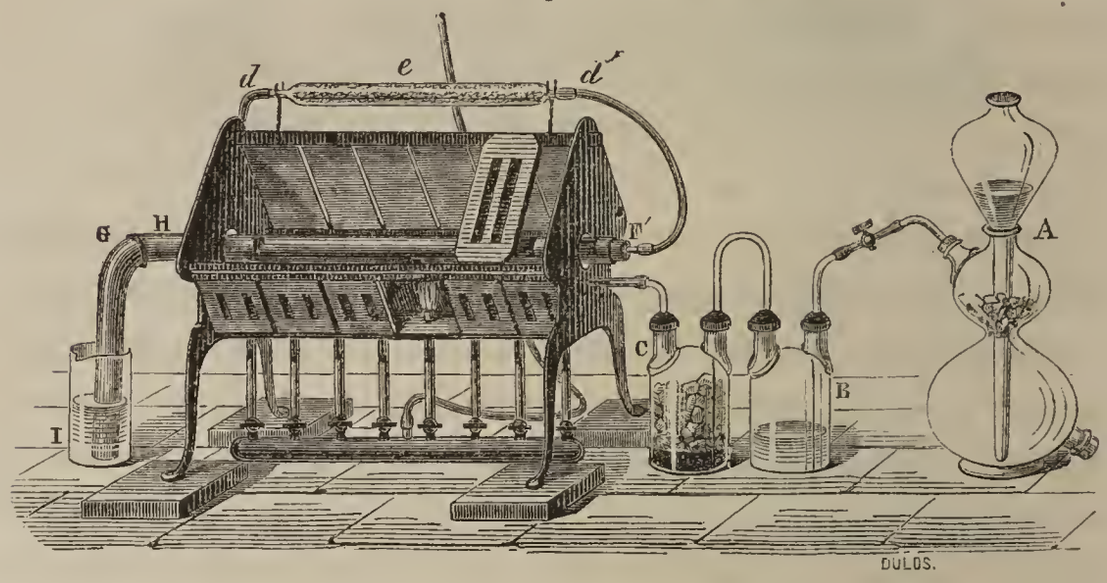
A est un générateur d'hydrogène; le gaz est produit par l'action de l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau sur du zinc en morceaux. Ce générateur est trop connu pour qu'il soit utile d'en faire la description.

Le gaz hydrogène, quand le robinet est ouvert, bar-

(1) Pour donner de la stabilité au tube K, il convient de former avec de la cire à cacheter, vers chaque extrémité, une petite surface plane.

bote dans une dissolution concentrée de potasse à la chaux contenue dans le flacon B. Après avoir été lavé, le gaz pénètre dans le flacon C, où du verre cassé occupe le tiers de sa capacité ; par-dessus le verre sont placés des frag-

Fig. 2.



ments de potasse fondue. Pour éviter de fréquents renouvellements de matières, il y a dans le flacon B environ un demi-litre de solution de potasse ; et dans le flacon C près d'un kilogramme de potasse fondue. Les vapeurs acides et l'eau sont complétement retenues dans les flacons B et C.

En sortant du flacon C, le gaz est dirigé par le conduit *d* sur la colonne d'éponge de platine *e* chauffée par la chaleur perdue du fourneau.

C'est après avoir traversé ce platine que le gaz hydrogène parvient par le caoutchouc *d'* dans le tube FF' en verre de Bohême où a lieu la volatilisation du protochlorure de mercure; le diamètre du tube dépend des dimensions des nacelles, dimensions subordonnées aux quantités de métal sur lesquelles on opère : $1^{\text{centim}},5$ à 3 centimètres selon que le chlorure à sublimer proviendra d'un essai fait sur 1 à 2 grammes, ou sur 4 à 5 grammes de fonte ou d'acier.

Le tube repose sur une gouttière en toile métallique; la température qu'il doit supporter ne dépassant pas le rouge sombre, il n'est pas nécessaire de le protéger sur toute sa

surface; il est d'ailleurs indispensable de voir ce qui se passe dans son intérieur, de suivre les progrès de la volatilisation du chlorure, afin de régler la chaleur et de reconnaître le moment où l'opération est terminée.

La nacelle, chargée du protochlorure de mercure dans lequel le charbon est disséminé, est poussée dans le tube, dont l'extrémité F′ ferme avec un bouchon traversé par un petit tube de verre que l'on ajuste au caoutchouc *d′*. Cette disposition ne doit pas être oubliée, en voici la raison : quand une opération est finie, on sépare F′ de *d′* et aussitôt on bouche *d′* avec une baguette de verre, pour empêcher l'air de s'introduire dans les flacons C et D. Cette précaution est commandée par la proximité de l'éponge de platine ayant, comme on sait, le pouvoir d'enflammer un mélange tonnant. C'est aussi pour éviter une explosion que si l'on fait fonctionner un générateur d'hydrogène nouvellement chargé on laisse perdre un certain volume de ce gaz avant de mettre l'éponge de platine, contenue en *e*, en communication avec les flacons C et B.

La nacelle étant dans le tube FF′, on fait passer le courant d'hydrogène qui sort en I en traversant une couche d'eau : le tube peut être d'une seule pièce courbée en G; cependant, pour la facilité du nettoyage, il est préférable d'ajuster un coude G au tube droit FF′ à l'aide d'un caoutchouc vulcanisé H.

L'air étant expulsé, on chauffe le tube en avant de la nacelle de platine, afin que, plus tard, il n'y ait point là dépôt de protochlorure, puis on applique la flamme à la nacelle, dans le sens de la direction du courant d'hydrogène, graduellement, c'est-à-dire de F′ vers F. S'il arrive que du protochlorure condensé à la voûte du tube tombe dans la nacelle, il y a presque toujours projection et par conséquent perte de matières; on évite cet accident, soit en couvrant la nacelle d'une lame de platine, soit en ayant soin de chauffer le tube par le haut, ce qui a lieu lorsqu'on

dispose d'une grille à gaz munie de briques mobiles formant dôme [1].

Le protochlorure de mercure va se condenser dans la zone froide du tube vers la coudure; une partie charriée par l'hydrogène est déposée dans le vase I; les bulles de gaz sortant de l'eau tiennent quelque peu de vapeurs mercurielles; pour arrêter ces vapeurs, on couvre le vase I d'une feuille de papier buvard mouillée.

Lorsqu'on ne distingue plus de protochlorure condensé dans la proximité de la nacelle dont la température a été maintenue au rouge sombre pendant quelque temps, on laisse refroidir, tout en maintenant le courant d'hydrogène, afin d'entraîner les vapeurs de mercure.

La température étant abaissée de manière à ce que l'on puisse tenir la main sur le verre, on enlève la nacelle de platine en l'attirant avec une tige de fer terminée en crochet, vers l'ouverture F′, pour l'enfermer immédiatement, alors qu'elle est encore chaude, dans l'étui *k*. Après l'avoir pesé, on procède à la combustion du charbon.

Deux cas peuvent se présenter :

1° Le charbon brûlera rapidement à l'air, en laissant une cendre terreuse, légère, blanche ou peu colorée, que l'on réduira dans le gaz hydrogène avant de la peser.

2° La combustion à l'air cessera promptement, et pour résidu on obtiendra une matière noire riche en graphite. Cette matière sera d'abord chauffée dans l'hydrogène et pesée, pour avoir, par différence, le poids du carbone

---

[1] Une grille à analyse organique, chauffée au charbon de bois, permet d'appliquer aisément la chaleur à la partie supérieure du tube. Ce tube droit repose dans une gouttière en tôle garnie d'asbeste. L'ouverture opposée à l'entrée du gaz hydrogène porte un tube courbé dont l'extrémité plonge dans l'eau du vase I de la *fig.* 2, p. 86; comme la volatilisation du chlorure de mercure s'accomplit dans un espace fort limité, le chlorure volatilisé se condense dans la partie du tube qui n'est pas chauffée. Le nettoyage n'a lieu qu'après un assez grand nombre d'opérations. Le tube soutenu par la gouttière ne fléchit pas, et le matelas d'asbeste empêche un refroidissement brusque.

brulé ; puis la nacelle placée dans le tube F′F sera portée au rouge dans un courant de gaz oxygène. Le graphite étant consumé, les cendres qu'il aura laissées seront pesées, après avoir été réduites dans l'hydrogène : on aura ainsi le poids du graphite.

Sans doute ces deux combustions, l'une s'accomplissant dans l'air, l'autre dans le gaz oxygène, ne permettent pas de déterminer rigoureusement la proportion du graphite mêlé au carbone, parce que le graphite, dans un grand état de ténuité, n'est pas absolument incombustible dans l'air (1), mais je ne sache pas qu'il y ait un procédé pour doser plus exactement les deux espèces de carbone. Au point de vue pratique, c'est déjà un renseignement utile que de connaître, dans le résidu charbonneux d'un fer carburé, le rapport du carbone facilement combustible au carbone très-difficilement combustible qui est certainement du graphite.

Pour compléter les instructions relatives au dosage du carbone combiné ou mêlé au fer, il reste à signaler une correction qu'il y a lieu d'appliquer lorsqu'il s'agit d'atteindre une grande précision.

Le protochlorure de mercure résultant de l'attaque de la

---

(1) Du graphite des hauts fourneaux de Niederbronn (Bas-Rhin) en belles lames excessivement minces, d'un grand éclat, séparé du fer qu'il contenait, a été placé dans une nacelle de platine que l'on a chauffée au rouge très-vif, à la flamme du chalumeau à gaz.

		gr
0gr,5 de graphite	chauffés pendant quinze minutes ont perdu..	0,005
»	chauffés encore pendant dix minutes ont perdu.	0,002

En vingt minutes, à une température infiniment supérieure à celle à laquelle on brûle les matières charbonneuses retirées de la fonte, il y a eu 7 milligrammes de graphite brûlé sur 500 milligrammes exposés au feu ; graphite offrant, par sa contexture lamelleuse, une grande surface à l'air.

Le même graphite, dans sa nacelle, a été exposé au rouge vif, à un courant d'hydrogène sec, pendant une heure ; son poids n'a pas changé.

La combustion de ce graphite a eu lieu lentement, au rouge-cerise, dans un courant d'oxygène ; il n'est pas resté de cendres.

fonte ou de l'acier par le sublimé corrosif est reçu sur un filtre ; lorsqu'on l'enlève, après l'avoir lavé et séché, pour le mettre dans la nacelle où il doit être volatilisé dans le courant d'hydrogène, il en reste une certaine quantité adhérente au papier. Le carbone que renferme ce protochlorure adhérent échappe ainsi à la pesée. Pour en tenir compte, il faut connaître le poids du protochlorure soumis à la volatilisation, ce qu'il laisse de carbone et le poids du protochlorure resté sur le filtre.

Si l'on faisait réagir sur 1 gramme de fer pur du bichlorure de mercure de manière à obtenir de la réaction du chlorure de fer FeCl, aux dépens d'un équivalent de chlore du bichlorure, on aurait $8^{gr},41$ de protochlorure de mercure, Hg^2Cl. Supposons maintenant qu'il y ait $0^{gr},04$ de carbone uni à ce gramme de fer constituant ainsi une sorte de fonte. Les $0^{gr},04$ de carbone seront disséminés dans $8^{gr},41$ de protochlorure. S'il reste sur le filtre $0^{gr},15$ de protochlorure, le carbone distrait pèsera $0^{gr},00071$. Pour un acier renfermant cinq fois moins de carbone que la fonte, le carbone échappant à la pesée serait $0^{gr},00014$. La correction est donc négligeable. Après tout, il est facile de la faire, puisqu'il suffit de connaître le protochlorure resté sur le filtre.

En terminant, j'ajouterai que le sublimé corrosif du commerce ne renferme pas de matières fixes capables d'affecter le poids du résidu que laisse le protochlorure de mercure après qu'il a été volatilisé. 20 grammes de sublimé chauffés dans un creuset de platine ont donné une parcelle d'une substance verdâtre dont le poids ne dépassait pas un demi-milligramme. Je rapporterai quelques dosages de carbone dans plusieurs échantillons de fers carburés.

I. *Fonte blanche de Ria dans les Pyrénées-Orientales.* — Cette fonte lamelleuse, d'un éclat argentin, provient d'un minerai spathique traité au charbon de bois. Dans un

des produits de la campagne de 1866, on a trouvé, pour 100 :

Manganèse....	5,57
Silicium.....	0,40

3 grammes de fonte ont été triturés dans un mortier de verre avec 45 grammes de bichlorure de mercure, et la quantité d'eau nécessaire pour déterminer la réaction que l'on jugea terminée au bout de quarante minutes. On versa 200 centimètres cubes d'eau dans le mortier pour délayer la pâte que l'on acidifia par 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique. L'addition de l'acide ne détermina pas la moindre production de gaz hydrogène; tout le métal était chloruré. Le mélange est resté une heure à l'étuve, puis jeté sur un filtre.

Le protochlorure de mercure recueilli, lavé et séché, pesait $24^{gr},33$; il en restait $0^{gr},38$ sur le filtre.

Le protochlorure volatilisé dans le courant d'hydrogène sec a laissé :

	gr
Matière charbonneuse.....	0,115
Après la combustion à l'air et réduction dans l'hydrogène, le résidu, formé en grande partie de silice, peu coloré, a pesé.....	0,013
Carbone brûlé.....	0,102
Dans les $0^{gr},38$ de protochlorure resté sur le filtre, carbone	0,0016
	0,1036

Pour 1 gramme de fonte : carbone, $0^{gr},0345$.

Avant d'incinérer les $0^{gr},115$ de matière charbonneuse, on répéta l'expérience que l'on avait faite sur le graphite des hauts fourneaux; on le maintint au rouge pendant une heure dans un courant de gaz hydrogène sec : il n'y eut pas de diminution de poids.

II. *Fonte blanche de Ria,* campagne de 1867. — $1^{gr},5$

triturés avec 24 grammes de bichlorure de mercure, le protochlorure volatilisé dans l'hydrogène a laissé :

	gr
Matière charbonneuse	0,064
Après combustion dans l'air et réduction, résidu d'aspect siliceux	0,004
Carbone brûlé	0,060

Pour 1 gramme de fonte : carbone, 0gr,040.

III. *Fonte blanche de Ria*, de l'année 1867. — 10 grammes de fonte triturés avec 180 grammes de bichlorure dans un mortier de verre. La pâte délayée dans 500 centimètres cubes d'eau légèrement acidulée, maintenue à l'étuve pendant une heure.

	gr
Matière charbonneuse obtenue	0,526
Après combustion à l'air et réduction, résidu siliceux	0,100
Carbone brûlé	0,426

Pour 1 gramme de fonte : carbone, 0gr,0426.

La silice, très-abondante dans le résidu, provenait surtout du verre du mortier.

IV. *Fonte blanche de Ria.* — 2 grammes de fonte triturés dans un mortier d'agate avec le bichlorure de mercure.

	gr
Matière charbonneuse obtenue	0,086
Après combustion dans l'air et réduction, résidu gris clair, d'aspect siliceux	0,008
Carbone brûlé	0,078

Pour 1 gramme : carbone, 0gr,039.

V. *Fonte blanche de Fallonica* (Toscane), à large et brillante facette, contenant 15 pour 100 de manganèse. — 1gr,502 de fonte pulvérisée ont été triturés dans un mortier de verre avec 24 grammes de bichlorure.

	gr
Matière charbonneuse retirée	0,089
Après combustion à l'air et réduction, résidu gris, siliceux	0,028
Carbone brûlé	0,061

Pour 1 gramme de fonte : carbone, $0^{gr},0406$.

La forte proportion de résidu siliceux est due probablement à ce que la trituration avait eu lieu dans un mortier de verre : on a dosé dans les $0^{gr},028$ de résidu :

	gr
Silice insoluble dans les acides	0,014
Fe^2O^3	0,017
Mn^2O^3	0,001
	0,032

L'excès de poids doit être attribué à l'oxydation du fer. On avait constaté qu'après la combustion du carbone,

	gr
Avant la réduction par l'hydrogène le résidu pesait	0,033
Après la réduction	0,028
Après avoir brûlé le résidu, à l'air	0,033

Dans deux expériences, en attaquant la fonte, on remplaça la trituration par l'ébullition.

VI. *Fonte blanche de Ria.* — 1 gramme de fonte pulvérisée et tamisée a été mis à bouillir pendant une demi-heure avec 200 centimètres cubes d'eau tenant 20 grammes de bichlorure de mercure. On a jeté sur un filtre. L'eau n'a pas été acidulée.

On a retiré du filtre, après lavage et dessiccation :

Protochlorure de mercure, $7^{gr},921$. — Sur le papier il en était resté $0^{gr},20$.

	gr
Matière charbonneuse laissée par le protochlorure	0,042
Après combustion à l'air et réduction : résidu siliceux, blanc cristallin, extrêmement divisé	0,006
Carbone brûlé	0,036
Carbone dans les $0^{gr},16$ de protochlorure adhérant au filtre	0,0009
Carbone	0,0369

VII. *Fonte blanche de Ria.* — Dans un traitement de 1 gramme de la même fonte, on a retiré du filtre $7^{gr},56$ de protochlorure de mercure; sur le papier il en était resté $0^{gr},12$.

	gr
Matière charbonneuse laissée par le protochlorure....	0,042
Après combustion à l'air et réduction, résidu blanc..	0,005
Carbone brûlé.....	0,037
Dans les $0^{gr},12$ de protochlorure adhérant au filtre...	0,0006
Carbone.....	0,0376

L'ébullition du métal carburé avec la dissolution du bichlorure donne un bon résultat; cependant comme ce mode de procéder exige que la fonte soit en poudre très-fine, c'est-à-dire tamisée, la trituration offre l'avantage de pouvoir agir sur de la fonte en poudre grossière. Il est d'ailleurs des fontes grises tenaces qu'on ne parvient pas à pulvériser. Celles que l'on parvient à réduire en poudre contiennent nécessairement du graphite ayant assez de ténacité, pour, en partie du moins, être dissipé en poussière durant le tamisage.

La pulvérisation n'est réellement facile qu'avec les fontes blanches. Lorsqu'on doit traiter des fontes grises, des aciers et à plus forte raison du fer, pour amener la matière à l'état de poudre fine, il faut avoir recours à la scie, à la lime; c'est là un inconvénient sur lequel je n'ai pas besoin d'insister. Un des plus habiles analystes de l'époque, M. Damour, qui a suivi ces recherches avec un vif intérêt, a pensé qu'il serait possible de chlorurer le fer sans le diviser préalablement. M. Damour plaça un cylindre d'acier pesant $1^{gr},06$ dans une spirale formée d'un fil de platine qu'il suspendit dans 100 centimètres d'eau chaude dans laquelle on avait jeté 15 grammes de bichlorure de mercure. On mit à l'étuve. Deux jours après, le cylindre d'acier avait disparu. On remarqua que, par cette action

lente du bichlorure dissous sur le fer, il y avait dans le protochlorure de mercure une quantité notable de mercure à l'état métallique. Le protochlorure recueilli, lavé et séché, laissa après sa volatilisation :

	gr
Charbon	0,012
Après la combustion et la réduction, silice blanche	0,003
Carbone brûlé	0,009

Toutefois, il ne faudrait pas s'exagérer l'état de division auquel il convient d'amener le fer pour qu'il soit attaqué par le bichlorure de mercure. Les fontes grises, les aciers cémentés très-durs, le fer sont rapidement chlorurés par la trituration, lorsqu'ils sont réduits en grosse limaille par le foret; en copeaux par le tour ou par la raboteuse. L'onctuosité de la pâte indique nettement l'achèvement de la chloruration, et la trituration avec du bichlorure en excès a cet avantage qu'il y a très-peu ou point de mercure réduit, mercure dont l'ébullition occasionne quelquefois une projection de charbon pendant la volatilisation du protochlorure de mercure.

VIII. *Fonte grise de Ria obtenue à l'air chaud.* — D'un gris foncé, très-tenace (1). L'échantillon a été détaché en copeaux très-minces sur un lingot, au moyen de la raboteuse. On en a trituré 1gr,5 avec 24 grammes de bichlorure dans le mortier d'agate; en une demi-heure la pâte était homogène, onctueuse; on l'a délayée dans 200 centimètres cubes d'eau acidulée par 6 à 8 centimètres cubes d'acide chlorhydrique. Après avoir laissé le mélange à l'étuve pendant une heure, on recueillit le protochlorure de mercure pour le laver et le sécher.

---

(1) Dans une fonte grise de Ria, on a dosé, sur 100 parties :

Manganèse	3,75
Phosphore	0,29
Silicium	1,11

Après la volatilisation il est resté un charbon noir et volumineux pesant :

	gr
Charbon	0,0645
Après la combustion à l'air et réduction, résidu noir du poids de	0,0540
Carbone brûlé dans l'air	0,0105
Après la combustion dans l'oxygène, silice	0,0050
Carbone brûlé dans l'oxygène : graphite	0,0490

La combustion du graphite dans l'oxygène a exigé une température élevée. La cendre consistait en silice absolument blanche, d'une extrême ténuité; traitée par l'acide fluorhydrique, elle a disparu en totalité.

IX. *Fonte grise de Ria obtenue à l'air froid.* — Par son aspect cette fonte ne diffère pas de celle obtenue à l'air chaud; elle a moins de ténacité, sans cependant être assez fragile pour être pulvérisée.

De 1gr,5 de copeaux on a retiré :

	gr
Charbon	0,070
Après combustion à l'air et réduction, résidu graphitique	0,048
Carbone brûlé à l'air	0,022
Après combustion dans l'oxygène et réduction	0,017
Carbone brûlé dans l'oxygène : graphite	0,031

La cendre du graphite était de la silice blanche, très-divisée, que l'acide fluorhydrique a fait disparaître.

Comparant les deux résultats, on a :

Fonte grise, 1gr,5 :	A l'air chaud, VIII.	A l'air froid, IX.
	gr	gr
Carbone combiné	0,0105	0,022
Graphite	0,0490	0,031
Carbone total	0,0595	0,053
Résidu siliceux	0,0050	0,017

Pour 1 gramme de fonte :

	gr	gr
Carbone combiné....	0,0070	0,0147
Graphite.....	0,0327	0,0207
Carbone total.....	0,0397	0,0354
Résidu siliceux.....	0,0033	0,0113

La différence entre le carbone total des deux fontes provenant du même minerai n'est pas grande, mais la fonte obtenue à l'air chaud contient plus de graphite et moins de carbone *combiné* que la fonte obtenue à l'air froid.

La fonte obtenue à l'air froid a laissé plus de résidu siliceux. Cette silice se trouvait certainement *en partie* à l'état de silicium dans la fonte ; je dis : *en partie*, parce qu'il est vraisemblable que les fontes ne sont pas exemptes de laitier. Il n'en est plus ainsi pour les cendres siliceuses du fer ou de l'acier ; la silice des résidus vient certainement du silicium, mais elle n'en représente pas la totalité, parce que le silicium uni au fer, bien qu'il soit d'abord transformé en chlorure par le bichlorure de mercure, passe, par l'action de l'eau, à l'état de silice, dont une partie, soluble, est enlevée par les lavages, tandis qu'une autre partie, insoluble, reste avec le protochlorure de mercure : c'est cette silice insoluble que l'on trouve après la combustion du charbon. Cette explication est fondée sur une expérience.

X. M. le commandant Caron mit à ma disposition un siliciure de fer préparé en combinant directement le métal avec le métalloïde.

Ce composé blanc argentin, d'une grande dureté, analysé dans mon laboratoire, contenait :

Fer.....	90,66
Silicium.....	9,34
Charbon.....	traces
	100,00

1 gramme de ce siliciure pulvérisé a été chloruré par 15 grammes de bichlorure de mercure, dans un mortier d'agate; la pâte délayée dans 80 centimètres cubes d'eau est restée à l'étuve pendant une heure.

Le protochlorure de mercure, lavé, séché et volatilisé dans un courant d'hydrogène sec, a laissé dans la nacelle de platine :

	gr
Poudre grise pesant.....	0,144
Après combustion et réduction : silice...	0,141
Carbone brûlé.....	0,003

Ce carbone appartenait évidemment au fer employé.

La silice blanche, très-divisée, venait du silicium; or, d'après la composition du siliciure, on aurait dû en obtenir $0^{gr},20$; il en était donc resté $0^{gr},06$ en dissolution dans l'eau. Si le silicium combiné au fer est attaqué à froid par le bichlorure de mercure, il n'en est plus ainsi du silicium isolé et cristallisé. En le broyant avec le bichlorure et de l'eau il n'y a aucune action, l'attaque n'a lieu qu'à une température élevée :

$0^{gr},5$ de silicium en cristaux, mêlé à du bichlorure de mercure, ayant été mis dans une nacelle de platine placée dans un tube de verre porté au rouge, on a fait passer de la vapeur de bichlorure. Tout le silicium a disparu; il n'est resté dans la nacelle qu'une trace de silice. Ce silicium cristallisé, d'une grande pureté, avait été préparé par le commandant Caron.

Cette séparation en silice soluble et en silice insoluble qui ne permet pas le dosage, mais seulement de reconnaître la présence du silicium dans un fer carburé, n'est pas un fait isolé. Dans les cendres du carbone extrait des fontes phosphorées on ne retrouve qu'une faible partie du phosphore; dans les cendres du carbone retiré des aciers alliés au tungstène, on ne retrouve pas davantage tout l'acide tungstique correspondant au métal; toutefois, on a, dans ces

cendres, les indices certains du phosphore et du tungstène. Des substances que l'on découvrirait difficilement dans la fonte, dans le fer, à cause de l'exiguïté de leurs proportions, semblent se concentrer dans le charbon ; c'est grâce à cette concentration que l'on découvre facilement le vanadium dans certaines fontes.

En isolant le carbone de la fonte par l'intervention du bichlorure de mercure, on le dose exactement en même temps qu'on en constate la nature ; on sait si le carbone que l'on pèse est du carbone *combiné*, du graphite ou un mélange des deux espèces, ce que n'apprend pas la combustion des fers carburés, bien que ce mode de dosage, emprunté aux procédés de l'analyse des substances organiques, donne, avec une grande précision, ainsi que l'a prouvé M. Regnault, le poids de la totalité du carbone contenue dans la fonte et dans l'acier. J'ai cru devoir comparer les résultats du dosage par la combustion directe du métal à ceux que j'obtenais en brûlant dans l'air ou dans l'oxygène le carbone après l'avoir isolé. J'ai fait usage de l'appareil dont se sont servis MM. Dumas et Stass pour opérer la combustion du diamant et du graphite, avec la seule différence qu'un tube de verre de Bohême fut substitué au tube de porcelaine.

La fonte blanche en poudre ou la fonte grise en copeaux déliés était étalée au fond d'une nacelle chauffée au rouge dans un courant d'oxygène.

D'abord on voit l'oxydation se propager ; on en suit les progrès. Mais bientôt rien ne montre qu'elle continue, rien n'indique qu'elle a cessé. C'est là un inconvénient réel. Dans la combustion du diamant, du graphite pur, l'opération peut être arrêtée avant que tout le carbone ait disparu ; il suffit, après le refroidissement du tube, de continuer le courant d'oxygène pour balayer l'acide carbonique du tube vers l'appareil à potasse, puis de peser la nacelle, la perte qu'elle a éprouvée donnant le poids du

carbone brûlé. On ne saurait agir ainsi quand on brûle un composé de fer et de charbon, on n'a réellement d'autre indice de la fin de la combustion que la cessation de la formation de l'acide carbonique. Heureusement que la disposition de l'appareil permettait cette constatation.

En opérant sur quelques grammes de fonte, le courant d'oxygène doit être continué pendant trois à quatre heures; en général ce temps suffit pour brûler une fonte exempte de graphite. On interrompt alors le courant d'oxygène, tout en maintenant la température du tube. On détache les appareils condenseurs, on les pèse, on note le poids de l'acide carbonique, le poids de l'eau. Après les avoir rattachés, le courant d'oxygène est rétabli pendant une heure. Si le poids des condenseurs augmente encore pendant cet intervalle de temps, c'est que la combustion n'était pas terminée lors de la première pesée. On continue à faire passer l'oxygène jusqu'à ce qu'il n'y ait plus production d'acide carbonique.

Dosage du carbone dans la fonte.

XI. *Fonte blanche de Ria.* — 2 grammes de fonte brûlés dans l'oxygène. La combustion a été achevée en trois heures; on a obtenu :

Acide carbonique.	$0^{gr},293$ =	Carbone	$0^{gr},0799$
Eau	0,005		

Pour 1 gramme de fonte : carbone, 0^{gr}, 03995.

C'est à très-peu près le carbone dosé dans la fonte par le bichlorure.

J'ai considéré l'eau recueillie comme accidentelle, par la raison que, dans une expérience à blanc, le poids du tube à ponce sulfurique avait augmenté de 0^{gr}, 003.

Comme le gaz oxygène et l'oxyde de cuivre étaient parfaitement secs, l'eau apparue venait peut-être du bouchon de liége auquel était adaptée la ponce sulfurique. Les

2 grammes de fonte blanche n'ont certainement pas produit, par le fait de la combustion, $0^{gr},002$ d'eau représentant $0^{gr},0002$ d'hydrogène.

XII. *Fonte grise de Ria, obtenue à l'air froid.* — 2 grammes en copeaux détachés par la raboteuse ont été brûlés dans l'oxygène. La combustion a duré dix heures. On a pesé les tubes à potasse à cinq reprises. L'eau n'a pas été recueillie.

Trois heures après la mise en train :

	Acide carbonique.
	gr
Première pesée....	0,218
Deuxième pesée...	0,010
Troisième pesée....	0,016
Quatrième pesée...	0,012
Cinquième pesée...	0,004
	0,260 = carbone, $0^{gr},071$

Pour 1 gramme de fonte grise : carbone, $0^{gr},0355$, ce que l'on avait dosé par le bichlorure.

Dans le traitement par le sublimé corrosif, le carbone retiré des fers carburés est pesé et incinéré; la perte occasionnée par la combustion en donne le poids. Il reste à examiner si la matière brûlée est du carbone pur, ainsi que je l'ai supposé jusqu'à présent.

XIII. Du charbon extrait de la fonte blanche de Ria pesé, en sortant du courant d'hydrogène dans lequel on l'avait laissé refroidir, a été placé dans le tube à analyse et brûlé par de l'oxygène sec; les cendres restées dans la nacelle de platine ont été réduites par l'oxygène avant d'être pesées :

	gr
Charbon.....	0,0565
Cendres blanches siliceuses.....	0,0035
Matière brûlée.....	0,0530

Acide carbonique produit..	0,189 = carbone,	0,0515
Eau.....	0,015 = hydrogène,	0,0017
		0,0532

Le charbon extrait de la fonte renfermait près de 2 milligrammes d'hydrogène : 3,2 pour 100.

Cet hydrogène était-il combiné au carbone, ou retenu dans le charbon agissant comme corps poreux?

XIV. Du charbon de la fonte blanche de Ria, aussitôt après son refroidissement dans l'hydrogène, a été placé pendant deux jours dans le vide sec. On l'a brûlé dans l'oxygène :

Charbon.....	0,235
Cendres réduites.....	0,023
Matière brûlée.....	0,212

Acide carbonique.....	0,760 = carbone,	0,2073
Eau.....	0,040 = hydrogène,	0,0044
		0,2117

Ainsi, le vide n'avait pas expulsé l'hydrogène, le charbon en renfermant encore 2 pour 100.

Il n'est pas probable que cet hydrogène accompagne le carbone dans les fers carburés, on ne l'a pas trouvé en aussi forte proportion dans la fonte blanche; l'eau produite pendant la combustion de 2 grammes de cette fonte a pesé, sans faire de correction, $0^{gr},005$, équivalant à $0^{gr},0005$ d'hydrogène ; avec la correction très-motivée, $0^{gr},002$, équivalant à $0^{gr},0002$ d'hydrogène. Dans les 2 grammes de fonte on a brûlé $0^{gr},08$ de carbone dans lesquels, en prenant la moyenne des analyses précédentes, il aurait dû se trouver 2 milligrammes d'hydrogène qui, en brûlant, devaient produire 2 centigrammes d'eau, dix fois plus que l'on n'en a obtenu. On va voir d'ailleurs qu'en chauffant et en

laissant refroidir le charbon de la fonte dans un autre milieu gazeux, il ne contient plus d'hydrogène.

XV. Du protochlorure venant de la réaction du bichlorure de mercure sur la fonte blanche de Ria a été volatilisé au rouge naissant, non plus dans l'hydrogène, mais dans l'azote, où on laissa refroidir le charbon abandonné par le sel de mercure. Pour avoir un courant soutenu d'azote exempt d'oxygène, on faisait passer de l'air atmosphérique sec et dépouillé d'acide carbonique sur du cuivre métallique obtenu de la révivification de la limaille grillée. Le métal remplissait un tube de 1 mètre de longueur chauffé au rouge naissant. A l'état poreux, le cuivre fixe l'oxygène à une température très-peu élevée; c'est l'absorbant que nous avons employé, M. Dumas et moi, dans l'analyse pondérale de l'air, et je ne pense pas qu'il y ait un agent préférable lorsqu'il s'agit de se procurer un assez grand volume de gaz azote.

Après la volatilisation du protochlorure de mercure, la nacelle de platine renfermant le charbon fut portée dans le tube à analyse. Pour constater la parfaite dessiccation du gaz oxygène qui devait opérer la combustion, on avait placé, à la suite de l'appareil purificateur, un tube *témoin* à ponce sulfurique; son poids n'a pas augmenté pendant l'opération.

Charbon chauffé et refroidi dans l'azote.....	0,0675 gr
Après la combustion, cendres réduites.....	0,0065
Matière brûlée.....	0,0610

Acide carbonique obtenu.....	0,223 gr = carbone,	0,0608 gr
Eau.....	0,005 = hydrogène,	0,0005

L'acide carbonique recueilli contient, à deux dixièmes de milligramme près, le charbon brûlé dans la nacelle : c'est la meilleure preuve de l'absence de l'hydrogène. Quant à l'eau obtenue, 5 milligrammes, il y a tout lieu de penser qu'elle

est accidentelle : c'est précisément la quantité trouvée en brûlant, dans l'oxygène sec, 2 grammes de fonte blanche (XI). Si, considérant cette faible quantité d'eau comme un produit de la combustion, on ajoute l'hydrogène qu'elle représente au carbone dosé, on a un excès de trois dixièmes de milligramme.

Il est d'ailleurs difficile de supposer de l'hydrogène dans le charbon extrait de la fonte par la réaction du bichlorure de mercure, car, en admettant même qu'il y eût de l'hydrogène enfermé dans le métal, de l'hydrogène *occlus*, pour me servir de l'expression acceptée aujourd'hui, la puissante affinité du chlore pour ce combustible l'exclurait certainement du carbone déposé au milieu du protochlorure de mercure. J'en conclus que la faible proportion d'hydrogène trouvée dans les expériences que j'ai décrites est attribuable à cette circonstance : que le charbon avait été chauffé au rouge et ensuite refroidi dans ce gaz. J'ajouterai que, dans les dosages du carbone de la fonte, surtout dans les dosages du carbone de l'acier et du fer, l'excès de poids dû à la présence de l'hydrogène est certainement négligeable; il était néanmoins utile de l'apprécier, car il explique comment, en opérant sur 2 à 3 grammes de fonte, on pourrait trouver, par la réaction du bichlorure de mercure et le refroidissement du charbon dans l'hydrogène, un peu plus, très-peu plus de carbone que n'en donnerait la combustion directe du métal. Pour l'acier, la différence n'atteindrait certainement pas deux dixièmes de milligramme.

J'ai insisté sur la nécessité d'enfermer dans un tube de verre (*fig.* 1, p. 85) la nacelle contenant le charbon laissé par le protochlorure de mercure, afin de la peser à l'abri de l'air. Au reste, c'est une précaution à prendre pour toutes les substances pulvérulentes, particulièrement quand elles sont aussi hydroscopiques que le charbon venant d'un fer carburé. Voici une preuve de la rapidité avec laquelle ce charbon absorbe la vapeur aqueuse de l'atmosphère :

XVI. Du charbon de la fonte blanche, refroidi dans le courant d'hydrogène sec, pesait :

	gr
Charbon	0,077
Après une heure d'exposition à l'air	0,087
Humidité absorbée en une heure	0,010
Après deux heures d'exposition	0,091
Humidité absorbée dans la deuxième heure	0,004

Acier et fer.

Dans l'acier, moins carburé que la fonte, le fer est très-rapidement chloruré par le bichlorure de mercure.

XVII. *Acier cémenté.* — L'échantillon a été pris sur une barre sortant du four. C'était un acier poule d'une carburation jugée un peu au-dessous de la moyenne. Le fer soumis à la cémentation avait été fabriqué avec de la fonte de Ria, la prise d'essai prélevée sur toute la section d'une cassure. Les copeaux ont été attaqués par 20 grammes de bichlorure.

1 gramme du n° 1 a fourni :

	gr
Charbon noir très-divisé	0,009
Après combustion et réduction, résidu blanc siliceux	0,0015
Carbone brûlé	0,0075

1 gramme du n° 2 :

Charbon	0,010
Après combustion et réduction, résidu	0,002
Carbone brûlé	0,008

1 gramme du n° 3, fortement carburé, a donné :

Carbone	0,016

XVIII. *Fer provenant de l'affinage de la fonte de Ria.* — La fonte sortie d'un haut fourneau marchant au charbon de bois avait été pudlée à la houille.

La trituration avec le bichlorure a été faite dans un mortier d'agate. 1 gramme a donné :

	gr
Charbon noir léger	0,0025
Après combustion et réduction, résidu siliceux blanc	0,0015
Carbone brûlé	0,0010

Fer provenant de la fonte de Ria, affinée au charbon de bois. — La trituration a été faite dans un mortier de verre.

1 gramme a donné :

	gr
Charbon noir volumineux	0,009
Après combustion et réduction, silice blanche	0,008 (1)
Carbone	0,001

En quatorze jours de cémentation, comprenant huit jours de chauffage et six jours de refroidissement, le fer a acquis seulement 8 millièmes de carbone, et exceptionnellement 16 millièmes. On voit avec quelle lenteur, par le contact du charbon de bois maintenu au rouge, le carbone pénètre dans une barre de fer d'environ 1 centimètre d'épaisseur.

XIX. *Acier cémenté.* — Préparé avec des barres de fer de Suède de première marque, dans les fours de l'usine Jacob Holtzer, à Unieux (Loire). Lors du démontage du four, on choisit trois échantillons représentant :

Le n° 1, fer jugé le moins carburé ;

Le n° 2, fer plus carburé que le n° 1 ;

Le n° 3, fer le plus carburé.

Les prises d'essai ont été détachées par la raboteuse sur la section que présentait la cassure de chacune des barres d'acier poule.

---

(1) Cette forte proportion de matière siliceuse a été introduite, en grande partie, par le verre du mortier.

L'attaque des copeaux d'acier par le bichlorure a eu lieu dans un mortier de verre.

1 gramme du n° 1 a fourni :

	gr
Charbon	0,015
Après combustion et réduction : résidu siliceux	0,007
Carbone brûlé	0,008

1 gramme du n° 2 :

	gr
Charbon	0,022
Après combustion et réduction : cendre siliceuse	0,009
Carbone brûlé	0,013

1 gramme du n° 3 :

	gr
Charbon	0,025
Après combustion et réduction : cendres siliceuses	0,005
Carbone brûlé	0,020

XX. *Fer de Suède avant la cémentation.* — La prise d'essai préparée en perçant à la mèche une barre dans toute son épaisseur. L'attaque a eu lieu dans un mortier d'agate.

1 gramme a donné :

	gr
Charbon noir volumineux	0,005
Après combustion et réduction : résidu siliceux	0,002
Carbone brûlé	0,003

Un échantillon prélevé sur une autre barre a donné, pour 1 gramme :

Carbone ..... $0^{gr},0026$

Un échantillon de fer de Suède, déposé dans les galeries du Conservatoire des Arts et Métiers, sans indication de marque, a donné, pour 1 gramme :

Carbone ..... $0^{gr},002$

Dans les quatorze jours de cémentation effectuée dans les fours d'Unieux, le fer, pour devenir acier poule, a acquis en carbone :

Les barres carburées au même point que le n° 1	5	millièmes.
n° 2	10	»
n° 3	17	»

Quand on considère avec quelle lenteur le carbone pénètre le fer placé dans les caisses du four à cémenter, on comprend qu'il ne soit pas indifférent que ce fer renferme déjà avant l'opération 3 millièmes de carbone : c'est le tiers de ce qu'en contiennent certains aciers.

XXI. *Acier pudlé.* — Fabriqué avec la fonte des hauts fourneaux de Ria. Dans le pudlage, en poussant l'affinage jusqu'à une certaine limite, on retire des *loupes* retenant assez de carbone pour communiquer au fer les propriétés de l'acier. Ces *loupes* sont façonnées sous le marteau-pilon en lingots que l'on étire.

Les prises d'essai ont été détachées par la raboteuse sur toute la surface de la section d'une barre d'acier. L'attaque des copeaux par le bichlorure de mercure a eu lieu dans un mortier de verre.

1 gramme a fourni :

	gr
Charbon	0,016
Après combustion et réduction : résidu gris, siliceux	0,004
Carbone brûlé	0,012

L'acier pudlé en barre est quelquefois soumis à la cémentation pour obtenir un acier plus carburé.

Acier pudlé cémenté doux. — 1 gramme a donné :

	gr
Charbon	0,0253
Après combustion et réduction : résidu	0,0105
Carbone brûlé	0,0148

Acier pudlé cémenté dur. — Le grain de cet acier ressemblait au grain de la fonte grise. La dureté était considérable.

1 gramme a donné :

Charbon	0,040
Après combustion : résidu gris, non attirable à l'aimant.	0,015
Carbone brûlé à l'air	0,025

Il est possible que le résidu contînt un peu de graphite.

XXII. *Acier fondu.* — L'acier poule est brisé en petits fragments que l'on classe en plusieurs catégories, d'après l'aspect de la cassure. Pour un œil exercé cet aspect devient l'indice du degré de carburation ; aussi ce triage est-il, sans aucun doute, la partie la plus délicate de la fabrication de l'acier, par l'influence qu'il exerce sur la qualité des produits. Des lots de 15 à 16 kilogrammes formés avec diverses proportions des fragments classés sont fondus au creuset et coulés en lingotière. Le lingot *soudé,* c'est-à-dire forgé, est étiré par le martelage en barres, en baguettes de toute grosseur. Le grain du lingot est profondément modifié par le travail des marteaux ; il acquiert quelquefois une telle finesse, qu'à la cassure l'acier fondu présente une pâte homogène et compacte.

Acier à outils, en lingot ; marqué à la cloche.

Échantillon n° 1. De 1gr,5, retiré :

Charbon	0,015
Après combustion et réduction : cendres blanches	0,0005
Carbone brûlé	0,0145
Pour 1 gramme d'acier	0,0097

Échantillon n° 2. De 1gr,5, retiré :

	gr
Charbon	0,0165
Après combustion et réduction : cendres	0,0010
Carbone brûlé	0,0155
Pour 1 gramme d'acier	0,0103

Même lingot, soudé et étiré.

De 1gr,5, retiré :

	gr
Charbon	0,018
Après combustion et réduction : cendres	0,005
Carbone brûlé	0,013
Pour 1 gramme d'acier	0,087

Acier en lingot, non marqué.

De 1 gramme, retiré :

	gr
Charbon	0,018
Après combustion et réduction	0,005
Carbone brûlé	0,013

Même acier, soudé et étiré.

De 1 gramme, retiré :

	gr
Charbon	0,010
Après combustion	0,002
Carbone brûlé	0,008

Acier à outils, en lingot, marqué à la cloche.

De 1 gramme, retiré :

	gr
Charbon	0,032
Après combustion et réduction : cendres	0,014
Charbon brûlé	0,018

Meme acier, soudé et étiré en barres d'un faible calibre.

De 1 gramme, retiré :

	gr
Charbon	0,0165
Après combustion et réduction : cendres	0,0045
Charbon brulé	0,0120

Il n'est pas vraisemblable que le métal enlevé pour l'essai à un lingot de 15 à 16 kilogrammes en représente la composition moyenne. Quoi qu'il en soit, il y a tout lieu de croire, d'après les résultats précédents, que, pendant le soudage ayant pour effet de faire disparaître les soufflures, et pendant l'étirage du lingot forgé en barres ou en baguettes, il y a disparition d'une certaine quantité de carbone; cette partie du travail étant une sorte d'affinage. L'expérience indiquerait ici que, durant la soudure et l'étirage, l'acier a perdu de 2 à 6 millièmes de carbone.

XXIII. *Acier fondu étiré en barre et cémenté.* — Pour certaines exigences de fabrication, l'acier fondu est cémenté, et quelquefois même cémenté deux fois consécutivement. En sortant des caisses, la barre a perdu la finesse de grain caractéristique de l'acier fondu étiré. L'échantillon soumis à l'essai avait subi deux cémentations, il était à larges facettes ondulées, d'un blanc argentin, d'une grande dureté. La raboteuse ne l'attaquait que très-difficilement.

De $1^{gr},5$ d'acier, retiré :

	gr
Charbon	0,030
Après la combustion à l'air et la réduction, il est resté un résidu noir évidemment graphiteux pesant	0,013
Carbone brûlé à l'air	0,017
Après combustion du résidu dans l'oxygène et la réduction, on a obtenu une substance siliceuse, grisâtre, pesant	0,005
Carbone brûlé dans l'oxygène, graphite.	0,008

Pour 1 gramme d'acier :

	gr
Carbone combiné	0,0113
Graphite	0,0053
Carbone total	0,0166

Cet acier fondu, doublement cémenté, ne contient pas plus de carbone que plusieurs des aciers poules examinés : il en diffère cependant par son aspect, par la présence du graphite. à laquelle probablement il doit sa plus grande dureté.

XXIV. *Acier fondu renfermant du tungstène.* — Le tungstène ajouté pendant la fusion de l'acier cémenté communique à l'acier fondu de la ténacité, en lui faisant prendre un grain tellement serré, qu'après le martelage, à la cassure, il paraît compacte.

L'acier-tungstène dont on a dosé le carbone avait été obtenu dans l'usine d'Unieux (Loire), par M. Jules Holtzer; il était étiré en baguettes prismatiques de moins de 1 centimètre de côté.

A. — Un fragment de $1^{gr},23$ a été suspendu au moyen d'une spirale de platine, dans 100 centimètres cubes d'eau chauffée à 80 degrés, dans laquelle on avait mis 20 grammes de bichlorure de mercure. L'action était terminée en vingt-quatre heures; il y avait eu du mercure réduit.

Le dépôt, lavé et séché, a pesé $5^{gr},25$; il en était resté $0^{gr},20$ adhérant au filtre.

	gr
Charbon...	0,018
Après combustion et réduction : résidu gris..	0,007
Carbone brûlé.....	0,011
Pour 1 gramme d'acier.....	0,009 (1)

Le résidu de la combustion du carbone ($0^{gr},007$) était attirable à l'aimant; il renfermait donc du fer. On l'a brûlé : il s'est transformé en une poudre rouge dans laquelle on apercevait quelques points jaunes.

B. — 1 gramme de limaille détachée d'une baguette d'acier-tungstène, au moyen d'une lime fortement trempée,

(1) $0^{gr},0092$, si l'on ajoute au $0^{gr},011$ de carbone brûlé les $0^{gr},0004$ du carbone retenu dans le protochlorure adhérant au filtre.

a été trituré dans un mortier d'agate avec 20 grammes de bichlorure de mercure et de l'eau. En moins d'une demi-heure la chloruration était achevée; il n'y a pas eu sensiblement de mercure réduit. Le protochlorure, lavé et séché, a pesé $8^{gr},3$; il en restait $0^{gr},16$ sur le filtre.

	gr
Charbon obtenu	0,015
Après la combustion : cendres jaunâtres pesant	0,005
Carbone brûlé	0,010

Les cendres jaunes réduites par l'hydrogène sont devenues grisâtres sans changer de poids; leur couleur dépendait donc d'une bien faible quantité d'acide tungstique. Le tungstène avait été éliminé, puisque l'acier devait en renfermer $\frac{1}{100}$ environ et que, dans les cendres laissées par le charbon, il n'y avait en réalité que des traces de ce métal.

XXV. *Acier des ressorts de montres.* — Deux ressorts pesant ensemble $1^{gr},92$ ont été mis dans 100 centimètres cubes d'eau, à 80 degrés, dans laquelle on avait délayé 28 grammes de bichlorure de mercure. On a retiré :

	gr
Charbon	0,032
Après combustion et réduction : cendres grises	0,011
Carbone brûlé	0,021

Pour 1 gramme d'acier : carbone, $0^{gr},0109$.

Les cendres réduites étaient attirables à l'aimant.

XXVI. *Acier d'une bouche à feu.* — On a détaché sur divers points d'une pièce de canon les copeaux destinés aux essais.

$2^{gr},045$ d'acier ont été attaqués par 35 grammes de bichlorure de mercure délayés dans 100 centimètres cubes d'eau chaude.

	gr
Charbon obtenu.....	0,040
Après combustion et réduction : cendres grises attirables.....	0,028
Carbone brûlé.....	0,012

Pour 1 gramme d'acier : carbone, 0^{gr},0059.

XXVII. *Acier employé à fabriquer des canons de fusils.* — 1 gramme de copeaux enlevés à l'aide du tour a été trituré dans un mortier d'agate avec 15 grammes de bichlorure et la quantité d'eau nécessaire; le métal a été chloruré en moins d'une demi-heure. Du protochlorure de mercure on a retiré :

	gr
Charbon.....	0,0055
Après combustion et réduction : silice blanche	0,0010
Carbone brûlé.....	0,0045

C'est, on le voit, un acier très-peu carburé, différant à peine de certains fers, puisque l'on a dosé, dans des fers de Suède de bonnes marques, 2 et même 3 millièmes de carbone. D'après des renseignements dont je suis redevable à M. le commandant d'artillerie Caron, le carbone dans l'acier destiné à la fabrication des canons de fusils ne doit pas dépasser 4 à 5 millièmes. Cette proportion suffit pour donner au fer la propriété de pouvoir être fondu et coulé, en le transformant en un acier très-doux. On assure que si, industriellement parlant, il était possible de couler le fer, les canons en fer fondu seraient préférables aux canons en acier doux. La fusion du fer, je ne dis pas du fer chimiquement pur, est praticable au fourneau à vent. M. Jules Holtzer a fondu et coulé en lingotière, devant moi, 14 kilogrammes de fer venant de l'affinage de la fonte de Ria. Toutefois la coulée devient difficile parce que la température qu'il faut atteindre pour opérer la fusion est telle, que les meilleurs creusets se ramollissent au point

de céder à la pression exercée sur leurs parois par le métal liquide. L'opération n'est réellement pratique qu'en rendant le fer plus fusible par l'addition de quelques millièmes de carbone, en un mot, quand, par sa constitution, il se rapproche de l'acier doux. Au reste, il est possible que, même dans les laboratoires, on n'ait pas encore fondu du fer pur, non que je croie cette fusion impossible, puisque, avec le chalumeau de Schlœssing, on fond aisément le platine : j'ai même constaté qu'on le volatilisait; mais c'est qu'à une haute température le fer réduit la silice des creusets, en assimilant du silicium; il est hors de doute qu'il assimile aussi du carbone lorsqu'il est chauffé dans une atmosphère où il y a des gaz carburés, y compris l'un des produits de la combustion du charbon, le gaz acide carbonique. C'est pour cela que le fer fondu renferme toujours une proportion de carbone un peu supérieure à celle qu'il contenait avant la fusion.

XXVIII. *Fer fondu au chalumeau de Schlœssing.* — J'ai assisté à l'École Normale, dans le laboratoire de mon ami Henri Sainte-Claire Deville, à une expérience où l'on fondit 1 kilogramme de fer que l'on coula en lingotière; ensuite on en fit une barre. Ce fer était doux et supporta les épreuves que supportent les fers forgés de bonne qualité.

2 grammes de ce fer fondu réduit en copeaux ont été triturés dans un mortier de verre avec 30 grammes de bichlorure de mercure.

Retiré :

	gr
Charbon	0,010
Après combustion et réduction : résidu blanc.	0,004
Carbone brûlé	0,006

Pour 1 gramme de fer fondu : carbone, $0^{gr},003$.

C'est la dose que l'on trouve dans les fers aciéreux de Suède, et il ne faudrait qu'ajouter un millième et demi de carbone pour constituer l'acier doux des canons de fusils.

XXIX. *Fer de carde.* — Les fers examinés dans le cours de ce travail ont présenté de 1 à 3 millièmes de carbone. En trouverait-on de moins carburés ? J'avais espéré rencontrer un fer exempt de carbone dans des fils très-fins, extrêmement flexibles, ductiles, connus sous le nom de *fer de carde.*

1 gramme de ces fils a été trituré dans un mortier d'agate avec 16 grammes de bichlorure de mercure.

Obtenu :

	gr
Charbon noir très-léger.....	0,0010
Après combustion et réduction : résidu....	0,0006
Carbone brûlé.....	0,0004

C'est le fer le moins carburé que j'ai rencontré jusqu'à présent dans les produits de l'industrie.

En faisant réagir le bichlorure de mercure sur un fer carburé, le carbone est extrait, pesé et brûlé; par des essais comparatifs, j'ai montré que, par suite de cette réaction, on le dosait aussi exactement qu'en le recueillant, transformé en acide carbonique, par la combustion directe de la fonte et de l'acier. L'emploi du bichlorure offre d'ailleurs cet avantage qu'il n'exige pas que les matières soient en poudre d'une grande ténuité, condition toujours difficile et quelquefois impossible à réaliser. Le procédé par la combustion est loin d'être simplifié, quand on concentre le carbone dans le résidu laissé par les fers carburés, qu'on attaque par l'iode, par le brome, par le chlorure d'argent, par le chlorure et le sulfate de cuivre. L'action de ces agents est souvent d'une lenteur désespérante; or, on a vu qu'en moins d'une heure le fer est dissous par le sublimé corrosif [1]. Le carbone mêlé soit à de l'argent, soit à du

[1] Il faut un temps très-long (huit à quinze jours) pour la chloruration d'un morceau de fer posé sur un culot de chlorure d'argent fondu; l'on doit d'ailleurs éviter le contact de l'air. Par les sels de cuivre, la fonte en poudre très-fine est chlorurée en un jour ou deux.

cuivre, est alors dosé par la méthode adoptée pour analyser les substances organiques ; mais ce carbone, on ne le voit pas, on ne sait s'il consiste en carbone *combiné* brûlant dans l'air à la manière de l'amadou, ou en graphite brûlant difficilement à une température élevée, même dans une atmosphère d'oxygène, ou enfin, si ce carbone que l'on dose en bloc, à l'état d'acide carbonique, n'est pas un mélange des deux espèces. Cependant lorsqu'il s'agit d'études métallurgiques, il est important de constater, non pas uniquement la proportion, mais encore la *nature* du carbone : on en jugera par un fait observé précédemment et que je dois rappeler.

Les aciers cémentés XVII et XXIII possédaient des caractères physiques très-différents ; en effet, le second se distinguait du premier par une cassure brillante, à larges facettes, et surtout par une dureté beaucoup plus grande. Cependant chacun de ces aciers renfermait 16 millièmes de carbone. C'est tout ce qu'aurait dit le dosage par la combustion directe : de chaque échantillon on eût obtenu une quantité d'acide carbonique accusant 16 millièmes de carbone ; égalité qui n'expliquerait pas le moins du monde la différence de propriétés reconnue entre les deux aciers ayant pour origine le même fer. Le dosage opéré en faisant intervenir le bichlorure de mercure a donné aussi 16 millièmes de carbone ; mais ce carbone étant isolé, on a pu reconnaître que dans l'acier XVII, il y avait uniquement du carbone *combiné*, tandis que dans l'acier XXIII, il entrait dans les 16 millièmes de carbone un tiers de graphite. J'ajouterai qu'en isolant le carbone au moyen du bichlorure de mercure l'on parvient à en doser des quantités tellement faibles, qu'elles passeraient certainement inaperçues dans le procédé basé sur la combustion. De 1 gramme de fer de carde par exemple, on a retiré $0^{gr},0004$ de carbone. Si le fer eût été brûlé, eût-on employé 3 grammes de métal, l'acide carbonique produit n'aurait pas affecté sensiblement le

poids des appareils à potasse disposés pour absorber ce gaz; cependant, ces 4 dixièmes de milligramme trouvés après la volatilisation du chlorure de mercure, étaient des plus visibles; ce carbone, d'un beau noir, couvrait le fond de la nacelle de platine sur une longueur de 2 centimètres; eût-il pesé vingt fois moins qu'il n'eût pas échappé à la vue. J'en conclus que, par la réaction du bichlorure, on parvient non-seulement à doser le carbone avec une grande exactitude, mais encore à en mettre en évidence, dans le fer, les plus infimes proportions par le volume qu'il occupe à cause de sa ténuité comparable à celle du noir de fumée le plus léger.

MÉMOIRE SUR LA TEMPÉRATURE DES FLAMMES ET LA DISSOCIATION [1];

PAR M. E. VICAIRE,

Ingénieur des Mines, Professeur à l'École des Mineurs de Saint-Étienne.

Lorsqu'un mélange gazeux, placé dans une enceinte imperméable à la chaleur, entre en combustion, la chaleur dégagée reste en totalité dans la masse gazeuse, qu'elle échauffe, et l'on peut aisément calculer la température qui se sera produite lorsqu'une fraction déterminée de l'élément combustible sera brûlée.

Si l'on suppose la combustion complète, on obtient les formules au moyen desquelles on calcule ordinairement les températures de combustion.

On a remarqué depuis longtemps que ces formules donnent des résultats bien supérieurs aux températures que présentent réellement les flammes, surtout dans le cas de

[1] Une Note résumant les principaux points de ce Mémoire a été présentée à l'Académie des Sciences, dans la séance du 28 décembre 1868.

la combustion par l'oxygène pur. Mais ce fait était resté sans explication satisfaisante jusqu'à la découverte du phénomène de la dissociation par M. H. Sainte-Claire Deville. Aujourd'hui l'explication n'en offre aucune difficulté : c'est qu'à partir d'un certain point, l'élévation de la température met obstacle à une combustion plus complète, parce que si une nouvelle quantité de matière entrait en combinaison, la chaleur dégagée déterminerait la dissociation d'une quantité exactement égale du produit de la combustion antérieure.

Ainsi la température observée dans la flamme est le résultat d'une combustion partielle et non d'une combustion complète comme le supposait la formule.

Si l'on a déterminé par expérience la température, on en déduit aisément la quantité de gaz sur laquelle a porté la combustion, par la même équation qui, si l'on connaissait cette quantité, donnerait la température.

Mais cette équation, que j'établirai d'ailleurs d'une manière un peu plus générale qu'on ne l'avait encore fait, ne tient pas lieu des anciennes formules de températures; elle ne permet pas de prévoir la température de combustion d'un mélange donné, car elle renferme deux grandeurs également inconnues à l'avance, la quantité brûlée et la température.

Pour déterminer ces deux grandeurs, il faut donc établir entre elles une seconde relation.

C'est ce que j'ai cherché à faire, et je me propose dans le présent travail de montrer, au moins pour les cas les plus simples, comment cette relation pourrait se déduire des lois de la dissociation supposées entièrement connues. Bien qu'une telle supposition soit actuellement loin d'être réalisée, la solution de ce problème conduit dès à présent, comme j'espère le montrer, à des conséquences intéressantes; on verra de plus qu'elle suggère divers procédés pour l'étude expérimentale de la dissociation.

I. — Prenons d'abord le cas le plus simple, celui d'un mélange à équivalents égaux d'hydrogène et d'oxygène, et supposons pour un instant qu'on puisse le placer dans des conditions telles, que la combustion commence à la fois dans tous les points de la masse.

Décomposons par la pensée le temps très-court pendant lequel la combustion s'effectue. Pendant ce temps il se forme en chaque point une quantité croissante de vapeur d'eau, tandis que la proportion des gaz non encore combinés va en décroissant; la température s'élève, et d'après les hypothèses faites, tout est pareil à chaque instant dans les divers points de la masse, sous le rapport de la composition comme de la température.

La composition peut être définie à chaque instant par la fraction de la masse qui n'est pas encore combinée; soit k cette fraction, $1 - k$ représentera l'eau formée, et si nous appelons c la chaleur spécifique du mélange, c' celle de la vapeur d'eau, P la chaleur dégagée dans la formation de l'unité de poids d'eau et t la température à l'instant considéré, si nous supposons d'ailleurs que le mélange fût primitivement à zéro degré, nous aurons la relation

$$(1) \qquad [kc + (1 - k)c']\,t = (1 - k)\,\mathrm{P}.$$

Bien que cette équation soit très-connue, il ne sera peut-être pas inutile d'en préciser la signification.

Le second membre représente la chaleur dégagée par la formation du poids $1 - k$ d'eau; le premier membre représente la chaleur nécessaire pour porter de zéro à t degrés le mélange d'un poids k de gaz tonnant avec un poids $1 - k$ de vapeur d'eau. Le poids k de gaz a bien été effectivement porté de zéro à t degrés aux dépens de la chaleur de combustion; mais il n'en est pas tout à fait de même pour l'eau, qui n'existait pas au commencement de l'opération. En ce qui concerne ce corps, l'équation est la traduction de ce fait expérimental que pour chaque kilogramme du produit de

la combustion formé, puis ramené à zéro, on retrouve dans les corps ambiants une quantité P de chaleur; de sorte qu'à l'instant où il vient de se former, les choses se passent comme si ce corps eût existé dès le début à zéro et qu'on lui eût appliqué, à lui-même et aux corps ambiants, cette quantité P de chaleur.

Si le produit de la combustion était un gaz permanent, l'équation serait exacte en représentant par P le pouvoir calorifique du gaz combustible, multiplié par le poids de ce gaz qui entre dans 1 kilogramme du produit de combustion, par $\frac{1}{9}$ dans le cas de l'eau. Mais comme l'eau se vaporise dans l'intervalle, la chaleur nécessaire pour en porter 1 kilogramme de zéro à t degrés n'est pas $c't$; il y a en outre un terme indépendant de t, terme qui représente la chaleur absorbée ou dégagée par le changement d'état; ce terme devrait figurer au premier membre de l'équation multiplié par $1 - k$; on peut le faire passer dans le second membre, et l'on retombe ainsi sur l'équation (1) pourvu que l'on convienne d'employer dans le calcul de P, non pas le pouvoir calorifique proprement dit, mais ce pouvoir calorifique diminué de la chaleur due à la condensation.

Soit T la température de condensation ; si l'eau restait à l'état de vapeur, elle abandonnerait en passant à zéro une quantité de chaleur égale à $c'\,T = 0{,}4805.\,T$ [1]. En réalité elle abandonne, d'après M. Regnault, une quantité de chaleur,

$$\lambda = 606{,}5 + 0{,}305.\,T.$$

La chaleur due au changement d'état est donc

$$606{,}5 + 0{,}305.\,T - 0{,}4805.\,T = 606{,}5 - 0{,}175.\,T.$$

Tel est le terme constant à retrancher. Dans les expé-

---

[1] J'emploie dans tout le cours de ce travail les chaleurs latentes données par M. Regnault dans sa publication définitive des *Mémoires de l'Académie*, mais non, comme on le fait encore souvent, dans celles qu'il avait données en 1853 dans les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*.

riences qui ont servi à déterminer le pouvoir calorifique de l'hydrogène, on peut admettre que T diffère peu de 100 degrés. La correction à faire pour chaque kilogramme d'eau est donc 606,5 — 17,5 = 589,0.

Nous aurons donc, en adoptant la détermination de MM. Favre et Silbermann,

$$P = \frac{34462}{9} - 589 = 3240.$$

En résumé, l'équation (1) est toujours applicable, quel que soit le produit de la combustion, pourvu qu'on donne à P une valeur convenable.

On tire de cette équation

$$k = \frac{3240 - c't}{3240 + (c - c')\,t}.$$

Si l'on prend t pour abscisse et k pour ordonnée, cette équation représente une hyperbole équilatère qui coupe l'axe des k à l'ordonnée 1 et celui des t à l'abscisse $t = \frac{3240}{c'} = 6743$. Cette abscisse représente la température qui se produirait si la combustion se faisait complétement sans être arrêtée par la dissociation; c'est ce qu'on appelle habituellement *température de combustion* de l'hydrogène, et que nous appellerons *température de combustion* TOTALE par opposition à la température RÉELLE que nous nous proposons de déterminer.

Chacun des états successifs par lesquels passe le mélange détonant considéré, à mesure que la combustion progresse, est représenté par un point de cette hyperbole, l'ordonnée en définissant la composition, et l'abscisse, la température; et si la dissociation n'avait pas lieu, le mélange parcourrait ainsi toute la partie de la courbe qui est comprise dans l'angle des deux axes positifs.

Considérons d'autre part une masse de vapeur d'eau portée à des températures graduellement croissantes. A

partir d'un certain point, elle commence à se dissocier, c'est-à-dire à se transformer en un mélange à équivalents égaux d'oxygène et d'hydrogène. Soit à un instant donné u la tension de dissociation, c'est-à-dire la fraction qui s'est ainsi décomposée. Si nous supposons la vapeur placée dans une enceinte dilatable, de façon que la pression reste constante, cette tension dépendra uniquement de la température et nous pouvons la représenter par une équation,

$$u = f(t). \tag{2}$$

Cette équation est celle d'une courbe qui partira de l'axe des abscisses à la température de dissociation commençante et qui viendra rencontrer l'horizontale d'ordonnée constante $k = 1$ à la température de dissociation totale.

La température de dissociation commençante étant bien inférieure à la température de combustion totale de l'hydrogène, cette courbe doit nécessairement couper quelque part l'hyperbole (1) ; c'est ce que rend évident la seule inspection de la *fig.* 1 (p. 128), où les deux courbes sont figurées en *ab* et *cd*.

Le point d'intersection de ces deux courbes représente un état commun au mélange en combustion et à l'eau dissociée ; c'est-à-dire que, lorsque le gaz tonnant est arrivé à ce point par le progrès de la combustion, il ne diffère en rien d'une masse d'eau dissociée ; or celle-ci est dans un état d'équilibre stable, qu'elle est incapable de modifier par elle-même ; si on la suppose placée dans une enceinte imperméable à la chaleur, elle persistera indéfiniment dans le même état.

Il en est donc de même pour le mélange en combustion, c'est-à-dire qu'arrivé à ce point il n'éprouvera plus aucun changement ; il aura atteint un état stationnaire, à partir duquel la combustion se trouve arrêtée.

Cette intersection nous fournit donc la solution cherchée, et la température correspondante est la *température réelle*

de la combustion. Elle sera donnée par l'équation

$$\frac{3240 - c't}{3240 + (c - c')t} = f(t),$$

ou d'une manière générale

$$(3) \qquad \frac{P - c't}{P + (c - c')t} = f(t).$$

Supposons maintenant que la température initiale du mélange soit différente de zéro. Désignons par ν la quantité de chaleur positive ou négative que renferme en plus qu'à zéro l'unité de poids du mélange, de sorte que si la température initiale est θ, on aura $\nu = c\theta$.

Cette chaleur se retrouve toujours dans le mélange en sus que celle que développe la combustion, et par conséquant on aura l'équation relative au cas actuel en ajoutant ν au second membre de l'équation (1) :

$$(4) \qquad [kc + (1 - kc']t = (1 - k)P + \nu,$$

$$k = \frac{P + \nu - c't}{P + (c - c')t}.$$

Cette équation représente une nouvelle hyperbole qui part de l'horizontale $k = 1$ à l'abscisse $t = \frac{\nu}{c} = \theta$ et qui vient couper l'axe des températures à l'abscisse $t = \frac{P + \nu}{c'}$, température de combustion totale pour le cas considéré. On a figuré cette hyperbole en $a'\,b'$ pour le cas où $\theta = 900^\circ$. Dans ce cas la température de combustion totale est

$$\frac{P + \nu}{c'} = 7815^\circ.$$

Par le même raisonnement que tout à l'heure on verra que l'état stationnaire, et par conséquent la température réelle de combustion, correspondent à l'intersection de cette nouvelle hyperbole avec la courbe $u = f(t)$. L'équation à

résoudre devient

$$(5) \qquad \frac{P + v - c't}{P + (c - c')t} = \quad t).$$

L'équation (4) exprime que le mélange du poids k de gaz tonnant avec le poids $1 - k$ d'eau renferme une quantité de chaleur $(1 - k)P + v$ en sus de celle qu'il renfermerait à zéro. Il en sera toujours de même, et par conséquent la relation (4) aura encore lieu, si la chaleur v, au lieu d'exister dans la masse avant la combustion, y est ajoutée à un instant quelconque, même postérieur à la combustion.

En changeant le signe de v, on aura le cas d'une chaleur soustraite à la masse.

Ainsi l'équation

$$(6) \qquad \frac{P - v_1 - c't}{P + (c - c')t} = f(t)$$

conviendra au cas d'un mélange primitivement à zéro, brûlant dans une enceinte perméable à la chaleur; elle nous donne la température que possédera ce mélange lorsqu'il se sera écoulé par les parois, pour chaque unité de poids du gaz, une quantité de chaleur égale à v_1.

En donnant à v_1 des valeurs croissantes, on pourra suivre la masse gazeuse, pendant son refroidissement jusqu'à la température de dissociation commençante, à partir de laqu'elle on aura

$$f(t) = 0$$

et par conséquent

$$P - v_1 - c't = 0.$$

Si le mélange qui brûle dans une enceinte perméable était primitivement, non plus à zéro, mais à $\theta = \frac{v}{c}$, l'équation deviendrait

$$(7) \qquad \frac{P + v - v_1 - c't}{P + (c - c')t} = f(t).$$

Nous avons supposé jusqu'à présent que la combustion

commence à la fois en tous les points de la masse, et qu'elle commence à la température quelconque θ que possède le gaz. En réalité les choses se passent autrement : la combustion commence dans une étendue limitée, portée à l'incandescence par une cause extérieure, et se propage successivement dans la masse suivant une sorte d'onde; elle ne commence en chaque point que lorsque, par le voisinage des points en combustion, la température y est devenue suffisamment élevée. D'après les expériences de M. Frankland, la température nécessaire pour l'inflammation de l'hydrogène serait celle d'une barre de fer au rouge cerise, c'est-à-dire une température de 800 à 1000 degrés, suivant les évaluations de M. Pouillet. Les équations (5) et (7) nous permettent de revenir au cas réel.

En effet, lorsque la combustion commence en un point, le gaz est déjà porté à une certaine température; la température de combustion sera donc donnée par l'équation (5); si nous admettons 900 degrés pour la température d'inflammation, l'hyperbole correspondant à ce cas sera celle qui est figurée en $a'b'$; mais aussitôt, l'onde en combustion échauffe la tranche voisine et passe elle-même à une température donnée par l'équation (7).

Or tout se passant de la même manière dans les différentes parties de la masse, chaque tranche doit transmettre à la suivante autant de chaleur qu'elle en a reçue elle-même de la précédente; il faut donc, dans l'équation (7), faire $v_1 = v$, et nous retombons sur l'équation (3).

Ainsi lorsqu'un mélange à zéro, placé dans une enceinte imperméable à la chaleur, vient à brûler dans les conditions naturelles, c'est-à-dire par propagation successive, il se développe en chaque point de l'onde de propagation une température supérieure à celle que donne l'équation (3); mais aussitôt que l'onde a dépassé le point considéré, la température redescend à la valeur (3), qui représente par conséquent la température finale de la masse,

celle qu'elle possède et conserve indéfiniment lorsque la combustion a eu lieu dans tous les points. Du reste, sans même entrer ainsi dans le détail du phénomène, il est évident que lorsque la masse est arrivée à un état uniforme dans toutes ses parties, l'équation (1) doit avoir lieu; en outre, pour que l'état soit stationnaire, il faut que l'on ait $k = u = f(t)$; il faut donc que l'équation (3) soit vérifiée.

Il est clair que l'équation (5) s'appliquera de la même manière dans les cas correspondants, et d'une manière générale, pour tous les mélanges gazeux, les équations obtenues dans l'hypothèse d'une inflammation simultanée conviendront aussi au cas de la propagation successive. Nous ne reviendrons donc plus sur cette distinction.

Considérons maintenant des mélanges de gaz tonnant avec d'autres gaz, et, en premier lieu, avec le produit de la combustion, l'eau.

Soit q la proportion initiale d'eau et, comme précédemment, $1 - k$ la proportion à un instant quelconque; l'eau formée dans l'intervalle est $1 - k - q$; nous aurons donc

$$[kc + (1 - k)c']t = (1 - k - q)P + v,$$

$$(8) \qquad k = \frac{P(1 - q) + v - c't}{P + (c - c')t},$$

et la température sera encore donnée par l'équation $k = u$ ou

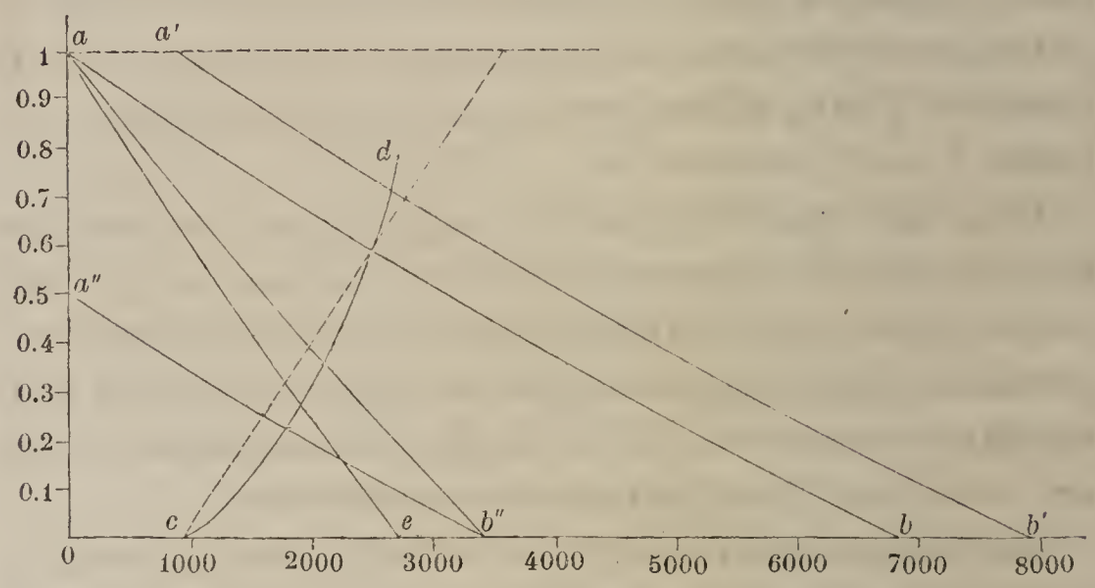
$$(9) \qquad \frac{P(1 - q) + v - c't}{P + (c - c')t} = f(t).$$

On voit que la présence d'un poids q d'eau équivaut à la soustraction d'une quantité Pq de chaleur.

On a représenté en $a''b''$ (*fig.* 1) l'hyperbole relative au cas où $q = \frac{1}{2}$ et $v = 0$. Elle se confond avec celle qui se rapporte à $q = 0$ et $v = -\frac{1}{2}P$.

En définitive l'équation (9), dont les précédentes ne sont que des cas particuliers, permettrait, si l'on connaissait $f(t)$, de calculer la température réelle de combustion

Fig. 1.



pour tous les mélanges possibles de gaz tonnant et de vapeur d'eau.

Réciproquement, si l'on connaissait, pour un mélange donné, la valeur de t, cette équation, dont le premier membre ne renfermerait plus que des quantités connues, nous permettrait de calculer la valeur de $f(t)$.

On a donc par là un moyen de déterminer autant de valeurs que l'on voudra de $f(t)$ avec les valeurs correspondantes de t, ou en d'autres termes de déterminer la loi qui lie la tension de dissociation et la température : c'est de prendre des mélanges détonants différant entre eux par v et par q, c'est-à-dire par la température initiale et par le degré d'humidité, et d'en observer la température réelle de combustion.

Nous avons vu aussi que cette même équation (9), en y faisant v négatif, convient aux états successifs d'une masse qui se refroidit à partir de son état stationnaire. L'étude de ce refroidissement nous fournit donc un autre moyen de calculer les valeurs de $f(t)$. En observant les quantités de

Mémoire sur le travail intérieur dans les gaz, par M. Jolitte Cazin.

Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 6. (Hydrogène)

Fig. 4. (Air)

Fig. 8.

Fig. 1.

Fig. 9.

Fig. 7. (Ac. carbonique)

Fig. 5.

Lemuy imp. rue de la Bûcherie, 1. à Paris.

Dulos sc.

goureusement la limite de stabilité du cylindre. M. Delaunay a démontré, on le sait, que les lignes méridiennes des surfaces de révolution à courbure moyenne constante sont engendrées par l'un des foyers d'une section conique qui roule sur une droite, laquelle droite constitue l'axe de révolution. Dans le cas de l'onduloïde, la conique roulante est une ellipse, et il est clair que la portion de la ligne décrite comprise entre un minimum de distance à l'axe et le minimum suivant correspond à une rotation entière de l'ellipse; donc l'onduloïde partiel engendré par cette portion, c'est-à-dire l'onduloïde à sa limite de stabilité, a une longueur égale à la périphérie de l'ellipse dont il s'agit; or, quand cette ellispse devient un cercle, l'onduloïde devient un cylindre, et conséquemment celui-ci, à sa limite de stabilité, a une longueur égale à la circonférence du cercle roulant; mais cette circonférence est évidemment égale à celle du cylindre; donc le cylindre limite a une longueur égale à sa propre circonférence; donc enfin, dans un semblable cylindre, le rapport de la longueur au diamètre a pour valeur exacte la quantité π.

J'ai déjà traité, dans ma dixième Série, la question de la limite de stabilité du caténoïde, et j'ai exposé alors des expériences qui vérifient pleinement le résultat théorique.

On ne peut énoncer d'une manière générale la limite de stabilité du nodoïde, que la figure soit engendrée par une portion d'un nœud de la ligne méridienne, ou par un arc de cette ligne convexe vers l'extérieur.

Sauf le cas du cylindre, on peut comprendre la figure partielle de révolution entre des bases circulaires inégales, et alors les conditions de stabilité sont nécessairement changées. On en a un exemple curieux à l'égard du caténoïde : si l'on prend le cercle de gorge pour l'une des bases, la figure n'a plus de limite de stabilité; c'est-à-dire qu'alors l'autre base peut être prise aussi loin qu'on le veut dans la figure indéfinie, sans que la portion comprise entre ces

deux bases cesse d'être stable; je vérifie cette conclusion par l'expérience sur un caténoïde laminaire dont le cercle de gorge, qui constituait la première base, n'avait que 3,5 centimètres de diamètre, tandis que l'autre base avait 20 centimètres.

J'envisage ensuite sous un point de vue général la question de la stabilité des figures d'équilibre. Les géomètres ont admis, comme résultat de l'analyse, que les surfaces représentées par l'équation $\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} = C$, c'est-à-dire les surfaces dont la courbure moyenne est constante, sont aussi celles qui, renfermant un volume donné, ont une étendue minima. Mais s'il fallait accepter ce principe sans restriction, il s'ensuivrait que toute figure d'équilibre liquide partielle terminée à un système solide serait nécessairement stable, quelque portion qu'elle représentât de la figure complète : le cylindre, par exemple, conserverait toute sa stabilité quelle que fût sa longueur; l'onduloïde demeurerait également stable avec un nombre quelconque d'étranglements et de renflements entre ses deux bases solides, etc. En effet, la couche superficielle de la masse étant réellement, on le sait aujourd'hui, dans un état de tension, elle fait constamment effort pour se resserrer; si donc, dans l'état d'équilibre, son étendue était toujours un minimum, une déformation très-petite quelconque augmenterait cette étendue, et conséquemment la couche superficielle ferait effort pour reprendre ses dimensions premières et rétablir la forme d'équilibre.

Les géomètres ont été conduits au principe ci-dessus par le fait analytique que la variation des surfaces dont il s'agit est toujours nulle, ce qui semble impliquer nécessairement un minimum ou un maximum d'étendue; et comme il est évident qu'avec un volume donné on peut toujours augmenter la surface par un changement de forme convenable, on en a conclu qu'il fallait choisir le minimum. Or il y

avait une supposition intermédiaire également légitime qu'on n'a pas faite, et qui est celle de la réalité : c'est qu'au delà de limites déterminées, la surface est minima par rapport à certains modes de petite déformation, tandis qu'elle est maxima par rapport à d'autres modes.

Je démontre l'exactitude de ce dernier principe par l'étude du cylindre. Concevons un cylindre liquide d'une longueur quelconque par rapport à son diamètre et terminé à deux bases solides. On comprend d'abord qu'on peut, sans altérer son volume, lui faire subir de petites modifications de forme qui augmentent sa surface : c'est ce qui aurait lieu évidemment, par exemple, s'il se sillonnait de fines cannelures longitudinales telles, que la somme de celles qui sont en creux par rapport à la surface primitive fût égale en volume à la somme de celles qui sont en relief; c'est probablement ce qui aurait lieu aussi pour toute autre modification qui altérerait la forme de révolution.

Mais imaginons que la figure, sans cesser d'être de révolution, se partage en portions alternativement renflées et étranglées, cette altération étant finie, mais excessivement peu prononcée; alors, si l'on suppose que la ligne méridienne de la figure ainsi modifiée soit une sinusoïde, on peut déterminer par le calcul la surface de la portion composée d'un renflement et d'un étranglement, en introduisant, bien entendu, la condition que le volume n'ait pas changé, et l'on trouve que si la longueur de la portion dont il s'agit excède la circonférence du cylindre originaire, la surface en question est moindre que celle de la portion correspondante du cylindre; et comme le même résultat s'applique à toutes les portions pareilles de la figure entière, il s'ensuit que, dans ces circonstances, la surface totale diminue; la surface du cylindre est donc un maximum par rapport au mode d'altération que nous venons d'indiquer, et nous savons, en effet, que c'est suivant ce mode que le cylindre opère sa transformation spontanée.

Ainsi un cylindre liquide dont la longueur surpasse la circonférence, ou, en d'autres termes, dans lequel le rapport de la longueur au diamètre surpasse la quantité π, est nécessairement instable, parce que la tendance constante de sa couche superficielle à diminuer d'étendue trouve à se satisfaire par le mode de déformation que nous venons d'étudier; et, pour le dire en passant, de cette nécessité découle celle de ma théorie de la constitution des veines liquides, théorie exposée à la fin de ma deuxième Série.

Un point restait à éclaircir : d'après le calcul dont j'ai parlé, il suffit, pour que la surface diminue par le mode de déformation indiqué, que la somme des longueurs d'un renflement et d'un étranglement excède la circonférence du cylindre, ce qui permet d'attribuer à cette somme une infinité de valeurs différentes; et cependant, comme on a pu le voir dans la deuxième Série, quand, dans un cylindre très-long par rapport à son diamètre, la transformation s'effectue bien régulièrement, la somme dont il s'agit est toujours la même pour le même cylindre dans les mêmes circonstances, d'où l'on doit inférer qu'il y a une condition qui règle le choix de la masse. Ajoutons que des considérations analogues s'appliquent aux autres figures instables, celles-ci se transformant aussi toujours d'une même manière dans les mêmes circonstances. J'examine la chose, et j'arrive à la conclusion très-probable que les forces moléculaires choisissent, parmi toutes les déformations qui diminueraient la surface, celle qui permet à la masse de s'écarter le moins possible d'une autre figure d'équilibre : dans le cylindre, par exemple, la masse prendra, au commencement de la tranformation, la figure qui, eu égard aux résistances, se rapprochera le plus possible de l'onduloïde.

Les assemblages de lames liquides, assemblages que j'ai étudiés surtout dans ma sixième Série, présentent aussi, au point de vue de la stabilité, des phénomènes remarquables.

J'ai tâché d'établir, par l'expérience, que tout système laminaire d'équilibre dans lequel plus de trois lames aboutissent à une même arête liquide, ou plus de quatre arêtes liquides à un même point liquide, est un système instable. Plus tard, M. Lamarle, dans son Mémoire *Sur la stabilité des systèmes liquides en lames minces,* a traité la question avec détail; partant du principe général que j'avais posé à la fin de ma sixième Série, principe consistant en ce que, dans tout assemblage laminaire permanent, la somme des aires des lames doit être un minimum, il parvient à démontrer rigoureusement les conditions ci-dessus relatives aux nombres des lames et des arêtes liquides, et arrive, en outre, à beaucoup d'autres résultats intéressants.

Enfin je rappelle que, dans son Mémoire *Sur un cas particulier de l'équilibre des liquides*, M. Duprez a étudié un phénomène où la stabilité et l'instabilité d'une surface liquide dépendent des actions combinées de la pesanteur et des forces moléculaires. Le phénomène dont il s'agit est connu : c'est la suspension d'un liquide dans un tube vertical ouvert à son extrémité inférieure, quand le diamètre de cet orifice est moindre qu'une certaine limite; mais M. Duprez a montré que cette limite est bien plus grande qu'on ne le croyait : il a soutenu ainsi l'eau dans un tube dont l'orifice avait un diamètre de $19^{mm},85$; la théorie, fondée sur les conditions de stabilité de la surface liquide, lui a donné, pour la valeur exacte du diamètre limite, $21^{mm},13$.

Je termine en faisant remarquer que l'ensemble de mes Séries, à partir de la deuxième inclusivement, constitue la *Statique expérimentale et théorique des liquides soumis aux seules forces moléculaires.*

La Série actuelle est suivie d'une table analytique des matières des onze Séries.

LETTRE DE M. MORREN

A Messieurs les Rédacteurs des Annales de Chimie et de Physique.

Marseille, le 18 février 1870.

Le dernier numéro de vos *Annales* (février 1870) contient un travail de M. Sarazin sur la phosphorescence des gaz raréfiés et une lettre de M. de la Rive dans laquelle le physicien de Genève, tout en appréciant, avec sa haute autorité, la valeur de ce travail, examine et discute les Notes que j'ai, à cette occasion, adressées à l'Académie des Sciences (3 et 31 mai 1869).

Veuillez me permettre quelques mots rapides pour répondre seulement à M. de la Rive. J'avais espéré, à propos des faits contestés, trouver quelques expériences nouvelles dans la publication de M. Sarazin; mais celle-ci n'est que la reproduction du Mémoire publié le 15 mars 1869, par les *Archives de la Bibliothèque de Genève;* je n'ai donc pas à m'en occuper : les objections soulevées restent entières.

M. de la Rive me reproche d'avoir dit, d'abord, « qu'il fallait » plus de 20 pour 100 d'azote dans l'oxygène pour produire la » phosphorescence, et d'avoir reconnu plus tard que les moindres » traces d'azote suffisaient pour faire naître le phénomène ». Mais, dans mon premier travail, la question, pour moi, n'était pas du tout celle qui s'est posée l'année dernière : déterminer la plus faible proportion d'azote avec laquelle, dans l'oxygène, la phosphorescence pouvait commencer. Je cherchais, alors surtout, dans quelles circonstances le phénomène pouvait être plutôt beau que sensible. De plus, je n'avais pas les procédés plus délicats qui m'ont été signalés par ces Messieurs de Genève, et qui m'ont permis d'aller plus loin. Certes je me plais à reconnaître, comme le fait M. de la Rive, la valeur du travail de M. Sarazin. Plus que personne, j'admire les expériences précises et bien conduites, les faits nouveaux découverts; en même temps, je regarde les discussions comme utiles et précieuses, surtout lorsqu'elles roulent sur

des faits à vérifier, car alors, par les recherches qu'elles appellent, elles conduisent à la conquête de la vérité.

Ici, toutefois, que deux remarques me soient permises. La première est relative au protoxyde d'azote. J'ai publié, et beaucoup d'autres avec moi, que ce gaz était très-aisément décomposé sous certaines influences électriques. J'ai même signalé cette décomposition, qui amène avec elle une belle réaction lumineuse, comme une curieuse et brillante expérience de cours. On sait, d'ailleurs, avec quelle facilité le protoxyde d'azote abandonne son oxygène en présence des moindres invitations chimiques. Les animaux peuvent vivre en respirant du protoxyde d'azote; les poissons et les plantes vivent longtemps dans de l'eau qui ne tient que ce gaz en dissolution, etc., etc. Donc il était certain que le moindre ébranlement électrique pouvait transformer le protoxyde d'azote en oxygène et azote, qui, réunis, sont phosphorescents.

Ensuite, quant au rôle que ces Messieurs attribuent ici à l'ozone, je me montrerai profondément défiant, et je me bornerai à leur dire : Prouvez d'abord que l'azote est absent, et alors vous pourrez plus à l'aise invoquer la présence de l'obscur et mystérieux ozone; car, remarquez-le, puisque, dans ma manière de voir, la phosphorescence est produite lors de la formation d'un composé nitreux, celui-ci est, tout aussi bien que l'ozone, absorbé par des électrodes d'argent.

Le but principal de ces Messieurs de Genève a été d'obtenir une belle phosphorescence; ils y sont très-sûrement arrivés en se plaçant dans les circonstances qui pouvaient laisser accès à l'azote, *une large cloche*, *de larges électrodes*, *les larges surfaces* de la machine électrique ordinaire, etc., tout cela si difficile à nettoyer!

Or, en chimie et en spectroscopie, rien n'est plus malaisé que d'avoir un gaz pur et sec. C'est une difficulté de premier ordre, car dessécher un gaz le salit encore. L'oxygène est, sous ce rapport, un des plus rebelles, et, y parvient-on, il est impossible de le garder quelque temps dans les tubes raréfiés; les électrodes l'absorbent, quels qu'ils soient, en or, en platine en aluminium. Le chlore est certes plus maniable, car, depuis huit ans, j'ai un tube qui conserve très-bien ce gaz raréfié, et cela, chose curieuse, avec des électrodes d'aluminium.

Je termine donc en répétant qu'il ne suffit pas d'affirmer et de prouver que l'on met au début un gaz pur, de l'oxygène pur dans un appareil, il faut être en mesure de prouver qu'il est resté tel pendant tout le temps et toutes les phases de l'expérience; les réactions lumineuses des points les plus brillants de vos appareils vous donneront, au spectroscope, une immédiate et éloquente réponse.

RECHERCHES SUR LES ÉTATS DU CARBONE;

PAR M. BERTHELOT.

La plupart des corps simples se présentent à nous sous une forme unique, déterminée, toujours la même dans les mêmes circonstances de pression et de température. C'est ce que montre tout d'abord l'étude des métaux : or, argent, plomb, mercure; ou bien encore celle des gaz : hydrogène, azote, chlore, etc. Le carbone au contraire affecte des états fort divers : tantôt cristallisé, dur, blanc et transparent, il constitue le *diamant;* tantôt cristallisé encore, mais mou, noir et opaque, il prend le nom de *graphite;* tantôt il présente, sous le nom de *charbon,* une variété pour ainsi dire indéfinie d'états physiques, distincts par leur aspect, leur éclat et leur cohésion. Une différence plus précise entre le carbone et les autres éléments résulte de la comparaison des chaleurs spécifiques. Quelques détails sont nécessaires pour exposer la question telle que je la comprends : elle offre une grande importance théorique, car il s'agit d'examiner jusqu'à quel point la connaissance des chaleurs spécifiques peut nous guider dans la déterminatiou des poids atomiques.

On sait qu'un même volume des divers gaz simples, hydrogène, azote, oxygène, exige la même quantité de chaleur pour se dilater d'une même quantité sous la même

pression, lorsqu'on élève d'un degré la température de ces gaz : cette relation a été établie par l'expérience, mais elle résulte également des théories les plus accréditées sur la constitution des gaz. En admettant, comme il est vraisemblable, la même loi pour les métaux gazeux, tels que le mercure et le cadmium, on trouve que la chaleur spécifique du mercure gazeux (rapportée à l'unité de poids) serait égale à 0,034 environ : nombre sur lequel je reviendrai tout à l'heure.

D'autre part, les poids atomiques de l'hydrogène, de l'azote, etc., étant proportionnels aux poids d'un même volume de ces divers gaz, il en résulte que les chaleurs spécifiques de ces gaz, multipliées par leurs poids atomiques, donnent un produit constant et égal à 3,4 environ.

La connaissance de la loi relative aux chaleurs spécifiques des gaz a été précédée par celle d'une loi analogue, la loi de Dulong et Petit relative aux chaleurs spécifiques des divers corps simples pris sous la forme solide. En effet l'observation prouve que les poids atomiques de l'iode, du brome, de l'argent, du potassium, du sodium, multipliés par les chaleurs spécifiques respectives de ces corps pris à l'état solide, donnent un produit à peu près constant et égal à 6,6 environ. Le brome est le seul élément dont les chaleurs spécifiques soient connues par expérience dans l'état gazeux et dans l'état solide; cette dernière approche d'être double de la chaleur spécifique gazeuse. Quant aux autres métaux pris sous forme solide, tels que le fer, le zinc, le cuivre, l'étain, le plomb, le cadmium, le mercure solide, etc., ces divers éléments fournissent aussi un produit à peu près constant, mais voisin de 3,3, c'est-à-dire la moitié seulement du produit relatif au brome, à l'iode et à l'argent.

Pour faire disparaître cette anomalie, on a proposé de doubler les poids atomiques du fer, du zinc, du cuivre, du cadmium, du mercure, etc., et cette convention a été adoptée par un grand nombre de chimistes.

Mais on n'a pas pris garde que la nouvelle convention est contredite par les *chaleurs spécifiques gazeuses du mercure et du cadmium*, seuls métaux dont la densité ait été déterminée sous la forme gazeuse. En supprimant la difficulté pour les corps simples solides, dont la chaleur spécifique ne se rattache à aucune théorie claire et généralement reçue, on la fait donc reparaître pour les corps simples gazeux, c'est-à-dire pour les corps dont la chaleur spécifique peut être déduite *à priori* de conceptions fort vraisemblables, bien connues de ceux qui ont étudié la théorie mécanique de la chaleur.

Cependant, comme la chaleur spécifique gazeuse du mercure et du cadmium n'est pas connue par expérience, il semble qu'il suffirait de la supposer double pour écarter l'objection. Mais cette hypothèse est contraire aux analogies et en contradiction avec la relation théorique entre les densités gazeuses et les chaleurs spécifiques gazeuses.

Quoi que l'on admette, il faut donc sacrifier le caractère absolu, soit de la relation entre les chaleurs spécifiques gazeuses et les densités gazeuses, soit de la relation entre les chaleurs spécifiques solides et les poids atomiques. Dans le cas du mercure, du cadmium, et probablement de tous les métaux analogues, il n'existe aucune hypothèse qui puisse ramener à une même unité les poids atomiques, les densités gazeuses, enfin les chaleurs spécifiques gazeuses et les chaleurs spécifiques solides.

Au lieu de nous obstiner à poursuivre cette unité chimérique, il me semble préférable d'admettre qu'il existe deux classes d'éléments, dont la constitution est la même sous la forme gazeuse, mais dissemblable sous la forme solide. Dans les uns, la constitution chimique du corps gazeux persiste dans le corps solide : le nombre des particules élémentaires ou *atomes* (en adoptant ce mot pour simplifier et dans un sens relatif) est le même pour un même poids du corps solide et du corps gazeux. Tels sont le brome,

l'iode, l'argent, le potassium, le sodium. Dans les autres éléments, les atomes du corps gazeux se groupent deux à deux, lorsque le corps prend l'état solide. Ce groupement ne serait pas simplement comparable à la formation d'un corps polymère deux fois condensé en chimie organique : car la chaleur spécifique change à peine dans une telle formation ([1]). Mais le nouveau groupement résulterait d'un rapprochement bien plus intime des particules élémentaires, et peut-être d'une fusion complète entre les atmosphères éthérées qui les entourent. Ainsi donc les atomes actuels du mercure et du cadmium solides seraient doubles des atomes du mercure et du cadmium gazeux : cette hypothèse s'appliquerait également au fer, au cuivre, au zinc, etc.

L'hypothèse à laquelle nous sommes ainsi conduits, quelque hardie qu'elle puisse paraître, n'est cependant pas sans analogue. En effet une diversité pareille existe pour l'oxygène. On sait que ce gaz peut se manifester sous deux états distincts et inégalement condensés : l'état d'oxygène ordinaire et l'état d'ozone, gaz dont la densité est égale à $1\frac{1}{2}$ fois celle de l'oxygène ordinaire. Si donc on admet que, la densité de l'oxygène ordinaire étant égale à 16 fois celle de l'hydrogène, le rapport des poids atomiques de ces éléments libres doit être égal à 16 ; il en résultera que le poids atomique de l'ozone sera égal à 24 ; l'atome primitif de l'élément oxygène ne pourra dès lors être représenté par un nombre plus grand que 8 : l'oxygène ordinaire étant formé par 2 de ces atomes, même dans ses combinaisons, et l'ozone par 3 des mêmes atomes.

Le carbone, le bore et le silicium forment une troisième classe de corps simples, dont la chaleur spécifique sous forme solide s'écarte bien davantage de la loi de Dulong. Cependant je pense que l'anomalie peut s'expliquer par

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VI, p. 350.

des considérations semblables aux précédentes, et, en admettant que l'atome actuel du carbone, du bore, du silicium solides résulte du rapprochement d'un certain nombre de particules élémentaires, telles que celles qui existent dans le carbone, le bore, le silicium gazeux. Cette hypothèse, déduite de l'étude des chaleurs spécifiques, est confirmée par l'examen des produits de l'oxydation des diverses variétés de carbone, comme je le montrerai bientôt.

Commençons par discuter les chaleurs spécifiques, en nous limitant au carbone : le bore et le silicium conduiraient à des conclusions semblables.

La chaleur spécifique du carbone peut être envisagée dans l'état gazeux ou dans l'état solide. C'est seulement sous cette dernière forme qu'elle a été déterminée. En multipliant les nombres obtenus par M. Regnault par le chiffre 12, poids atomique le plus ordinairement reçu, on obtient les résultats suivants :

Diamant	1,76
Graphite naturel	2,4
Charbon de cornue	2,4
Noir animal purifié	3,13
Charbon de bois calciné	2,9

Ces nombres diffèrent extrêmement entre eux ; tous sont moindres que le produit analogue relatif au brome, à l'iode, à l'argent solides, soit 6,6. Pour ramener le carbone à la loi commune, il faudrait que le poids atomique du noir animal purifié fût égal à 24 ; celui du graphite et du charbon de cornue, à 36 ; enfin celui du diamant, à 48.

Le noir animal se comporterait ici comme le mercure, et les métaux analogues ; mais le graphite et le diamant représenteraient des états plus condensés encore.

Avant d'aller plus loin, cherchons à évaluer la chaleur spécifique du carbone gazeux. Pour cela, nous nous appuierons sur la relation générale d'après laquelle tous les

gaz simples ont, sous le même volume gazeux, la même chaleur spécifique. Il s'agit donc de calculer la densité gazeuse du carbone.

Je dis d'abord que le carbone peut être réellement réduit sous la forme gazeuse. Ce fait résulte de l'analyse spectrale appliquée aux composés carbonés traversés par l'étincelle électrique ou soumis à la combustion (1). Il résulte également des phénomènes que le carbone présente dans l'arc électrique. L'équilibre qui se produit entre le carbone, l'hydrogène et l'acétylène sous l'influence du feu électrique (2) implique également l'existence du carbone gazeux. Enfin j'ai montré (3) comment l'existence du carbone gazeux permet d'expliquer les phénomènes thermo-chimiques, en apparence anormaux et irréguliers, qui accompagnent les combinaisons directes du carbone avec l'oxygène, l'hydrogène, le soufre, enfin avec l'hydrogène et l'azote simultanément. J'admets donc l'existence du carbone gazeux, à une température suffisamment élevée.

Sa chaleur spécifique peut être déduite de celle de l'oxyde de carbone. En effet, l'oxyde de carbone, corps très-voisin de l'état de gaz parfait, possède, sous le même volume, la même chaleur spécifique que les gaz formés à volumes égaux et sans condensation, tels que le bioxyde d'azote et l'acide chlorhydrique; cette chaleur spécifique est d'ailleurs la même que celle des gaz simples eux-mêmes, ce qui résulte de l'absence de condensation. D'où il suit que :

1° L'oxyde de carbone doit être formé par l'union de l'oxygène et du carbone, à volumes égaux, sans condensation :

$$C^2 + O^2 = C^2O^2.$$

---

(1) *Voir* ce Recueil, 4e série, t. XVIII, p. 191.
(2) *Voir* ce Recueil, t. XVIII, p. 160, 161, 200.
(3) Même Recueil, t. XVIII, p. 176.

2° La chaleur spécifique du carbone gazeux étant égale à celle de l'oxygène, de l'hydrogène, etc., sous le même volume gazeux, la chaleur spécifique du carbone gazeux sous l'unité de poids sera égale à

$$\frac{3,4}{12} = 0,28.$$

3° La chaleur spécifique du carbone solide devrait être égale à 0,56 environ : tel est le chiffre qui résulterait de la loi de Dulong. Il est double du chiffre relatif au charbon animal (0,26), triple du graphite (0,20), quadruple du diamant (0,147).

Ainsi donc les carbones solides ne satisfont pas à la loi ordinaire des chaleurs spécifiques.

Mais on peut expliquer les anomalies du carbone à l'aide de la même hypothèse que nous avons faite tout à l'heure pour le mercure et les métaux analogues, c'est-à-dire en admettant que les atomes qui forment les divers carbones solides ne sont pas les mêmes que ceux du carbone gazeux. Supposons, en effet, le charbon animal formé par des atomes doubles de ceux du carbone gazeux, le graphite formé par des atomes triplés, le diamant enfin formé par des atomes quadruplés, la difficulté disparaît. Entre ces divers groupements la différence serait du même ordre que celle qui existe entre des corps simples différents, par exemple entre l'oxygène et le soufre, dont le poids atomique est double de celui de l'oxygène; ou bien encore, entre le soufre et le tellure, dont le poids atomique est quadruple de celui du soufre.

Sous chacun de ces groupements atomiques, le carbone serait d'ailleurs susceptible d'offrir plusieurs états isomériques distincts, sans changement notable de chaleur spécifique, états analogues aux états connus du soufre et du phosphore solides. En effet le soufre insoluble et le soufre cristallisé d'une part, le phosphore rouge et le phosphore

ordinaire d'autre part possèdent des chaleurs spécifiques identiques ou du moins très-voisines.

Telles sont les inductions auxquelles on est conduit par l'étude des chaleurs spécifiques du carbone. Nous allons voir que ces inductions sont vérifiées jusqu'à un certain point par les épreuves purement chimiques, c'est-à-dire en étudiant les réactions et les dérivés des diverses variétés du carbone.

Cette étude comprend les sujets suivants :

1° Méthode pour l'analyse immédiate des diverses variétés de carbone;

2° Recherches sur les oxydes graphitiques;

3° Leur transformation en composés organiques ordinaires ;

4° Examen des états actuels du carbone.

I. — Sur l'analyse immédiate des diverses variétés de carbone.

On sait que les nombreuses variétés du carbone peuvent être rangées sous trois chefs principaux, savoir :

1° Le carbone-diamant;

2° Les carbones amorphes, dérivés des matières organiques;

3° Les carbones-graphites, lesquels existent dans la nature et se produisent dans la fonte sous la forme hexagonale.

On a assimilé aux graphites plusieurs variétés de carbone amorphe, telles que la plombagine naturelle et divers carbones artificiels. Ainsi, Berzelius [1] identifie avec les graphites les charbons métalliques, le coke obtenu par la calcination de la houille, enfin le charbon de bois et le noir de fumée, après qu'ils ont été exposés pendant quelque

---

[1] *Traité de Chimie*, t. I, p. 260 (1845), traduction française.

temps à une température rouge intense. Despretz [1] appliquait également le nom de *graphite* au charbon de cornue et de sucre, après qu'ils ont été chauffés quelque temps soit à la lampe d'émailleur, soit au feu électrique. M. Regnault et M. Caron ont désigné sous ce même nom [2] certains charbons de cornue à gaz, conformément d'ailleurs à l'opinion de Berzelius.

Si je cite ces autorités, pour préciser le sens qui a été attaché, en général et jusqu'à présent, au mot *graphite*, c'est que la définition de cette substance, toutes les fois qu'elle ne cristallise pas, manque de rigueur et peut donner lieu à bien des équivoques. La propriété de tacher le papier, par exemple, qui a été souvent invoquée comme caractérisant le graphite [3], n'appartient ni aux charbons métalliques, ni à certains carbones que je rangerai parmi les graphites véritables (*voir* p. 423); tandis qu'elle existe dans le noir de fumée et dans quelques autres carbones amorphes (*voir* p. 416, 420).

Je me suis demandé s'il ne serait pas possible de définir les graphites, et par suite les autres carbones, d'une manière plus exacte, en me fondant sur la curieuse combinaison que M. Brodie a découverte. En effet, d'après ce savant, le graphite naturel (plombagine) peut être oxydé par certains agents très-énergiques, à basse température, et en formant un composé particulier désigné sous le nom d'*acide graphitique* [4]. Ce composé renferme du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène. A l'état humide, il se présente en paillettes jaunes et micacées, que la dessiccation agglomère sous forme de masses brunes et amorphes. Soumis à l'action de la chaleur, il se détruit subitement et avec production

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXX, p. 369.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LIX, p. 819.

(3) Spécialement par Despretz.

(4) Le nom d'*oxyde graphitique* conviendrait mieux, car ce corps ne forme pas de sels.

d'étincelles, en se boursouflant beaucoup : il reste une poudre noire, très-divisée, renfermant de l'hydrogène et de l'oxygène : je la désignerai sous le nom d'*oxyde pyrographitique*. Le charbon de bois et le noir de fumée ne fournissent point d'acide graphitique.

Tels sont les faits observés par M. Brodie ; j'ai cru devoir les rappeler, parce qu'ils ont été l'origine de mes propres recherches. En effet, dans le cours de mes expériences sur la méthode universelle d'hydrogénation, j'ai été conduit à reprendre l'étude de l'acide graphitique. Cette étude a eu pour premier résultat l'institution d'une méthode nouvelle d'analyse immédiate, propre à la reconnaissance des diverses variétés du carbone. J'ai appliqué ensuite ladite méthode à l'examen d'une centaine de variétés de carbone, préparées ou modifiées par divers procédés.

Cette méthode consiste à oxyder le carbone à basse température et à examiner les produits formés. Dans ces conditions :

1° Le diamant n'est pas oxydé (1) sensiblement, même par des traitements réitérés et prolongés, et soit qu'il s'agisse du diamant ordinaire ou du diamant noir;

2° Les diverses variétés de carbone amorphe sont changées entièrement en acides humoïdes, d'un brun jaunâtre, solubles dans l'eau : les propriétés de ces acides varient suivant les carbones qui les fournissent;

3° Les diverses variétés de graphite vrai sont changées en oxydes graphitiques correspondants : les propriétés de ces oxydes varient notablement avec la nature des graphites qui les fournissent; mais tous sont caractérisés par leur insolubilité d'une part, et surtout par leur propriété

(1) J'ai opéré sur de la poudre de diamant ordinaire et sur de la poudre de diamant noir, que MM. Halphen avaient bien voulu mettre à ma disposition, avec cette libéralité si souvent éprouvée par les savants.

d'être décomposés brusquement et avec déflagration sous l'influence de la chaleur.

Tels sont les caractères que l'on observe, lorsqu'on oxyde une variété de carbone unique et sans mélange. Pour parvenir à ces résultats, on opère de la manière suivante.

On réduit en poudre impalpable le carbone, s'il ne l'est déjà; on le mélange, à l'aide d'une carte, avec cinq fois son poids de chlorate de potasse, pulvérisé séparément et au préalable; puis on incorpore la masse peu à peu et par petites parties avec de l'acide nitrique fumant, de façon à former une sorte de pâte. Ces opérations doivent être faites avec prudence pour éviter les explosions : il convient de ne pas opérer sur plus de 5 grammes de charbon à la fois. On abandonne le tout, dans une petite fiole ouverte, pendant quelques heures; puis on chauffe vers 50 à 60 degrés au plus, pendant trois ou quatre jours sans interruption. Au bout de ce temps, on étend la masse avec de l'eau, et on la lave par décantation au moyen de l'eau tiède ([2]). Finalement on dessèche la matière non dissoute et on l'examine. En général, il est nécessaire de répéter la même série d'opérations quatre, cinq, six fois, et même davantage, pour arriver soit à dissoudre entièrement les carbones amorphes, soit à changer entièrement les graphites en oxydes graphitiques. Les charbons brillants et feuilletés (variété amorphe) qui se déposent aux parois d'un tube rouge, dans la destruction des composés organiques, offrent surtout une résistance prolongée, due à leur cohésion spéciale. Il en est de même du charbon feuilleté (variété graphite) produit aux dépens du sulfure de carbone. Cette résistance à l'oxydation ne peut donc servir à distinguer en général les carbones amorphes des carbones graphites.

([2]) Ces lavages doivent être assez prolongés pour dissoudre les sels potassiques.

Au contraire, on peut distinguer les diverses variétés du carbone par l'étude spéciale de leurs produits d'oxydation. Il y a plus. D'après mes premières observations, je ne doute pas qu'une étude approfondie des mêmes produits ne conduise à séparer la classe des graphites et celle des carbones amorphes, chacune en plusieurs groupes distincts. Les carbones amorphes en particulier, même après qu'ils ont été dépouillés par l'action du chlore à la température rouge, de l'hydrogène qu'ils renferment toujours, semblent retenir encore, non-seulement dans leur aspect physique, mais même dans leurs dérivés oxydés, quelque chose de la structure des composés organiques dont ils dérivent : ce qui n'a rien de surprenant, si l'on remarque que ces carbones représentent la limite extrême d'une série de décompositions graduelles, accompagnées chacune de condensations moléculaires croissantes, ainsi que je l'ai établi dans mes *Recherches sur les carbures pyrogénés* (1).

Quoi qu'il en soit de ces distinctions plus subtiles et qui réclament de nouvelles recherches, la méthode d'analyse que je propose permet de reconnaître très-nettement les trois groupes principaux qui comprennent les variétés du carbone, à savoir : le diamant, les carbones amorphes et les graphites. Je propose désormais de réserver exclusivement le nom de *graphite* aux carbones qui fournissent un *oxyde graphitique :* cette dénomination se trouvera ainsi définie d'une manière précise, et qui ne donnera plus lieu aux anciennes équivoques.

La méthode d'analyse que je viens de décrire s'applique à la fois aux variétés pures et à leur mélange.

1° Soit un mélange de carbone amorphe et de diamant. En le traitant à plusieurs reprises par les réactifs ci-dessus désignés, on parvient à dissoudre entièrement le carbone amorphe; tandis que le diamant demeure inaltéré.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 475.

2° Soit un mélange de graphite et de carbone amorphe. Le carbone amorphe finit par être entièrement dissous, à la suite de traitements réitérés; tandis que le graphite donne naissance à un oxyde graphitique insoluble, jaune ou jaune-verdâtre, et décomposable avec une sorte de déflagration. On peut détruire ensuite l'oxyde graphitique, comme il va être dit, de façon à faire disparaître à la fin la totalité du carbone mis en expérience.

3° Soit enfin un mélange de diamant, de graphite et de carbone amorphe. A la suite d'un certain nombre de traitements, le carbone amorphe finit par se dissoudre entièrement, en laissant un mélange d'oxyde graphitique et de diamant. Ce mélange ne peut pas être résolu par les dissolvants. Mais on peut isoler le diamant comme il suit. On dessèche le mélange, puis on le chauffe fortement dans un tube fermé par un bout; l'oxyde graphitique se détruit, en laissant de l'oxyde pyrographitique. Or, ce dernier, oxydé de nouveau par le chlorate de potasse et l'acide nitrique, forme des produits solubles et une proportion d'oxyde graphitique, très-inférieure à celle que l'on a détruite d'abord. En décomposant ensuite par la chaleur ce nouvel oxyde graphitique, puis en réoxydant le nouvel oxyde pyrographitique, on n'obtient plus que des traces d'oxyde graphitique. En poursuivant ainsi, au bout de trois ou quatre traitements au plus, tout l'oxyde graphitique disparaît, et il ne reste plus que le diamant.

Il ne faudrait pas confondre avec le diamant certaines poudres dures et cristallines, constituées par des silicates ou de la silice, et que j'ai observées parfois comme dernier résidu. L'emploi de l'acide fluorhydrique, combiné au besoin avec celui de l'eau et des acides nitrique et sulfurique concentrés, enfin l'emploi du bisulfate de potasse, font disparaître entièrement ce genre de résidu.

Tels sont les procédés que j'ai appliqués à l'étude des diverses variétés du carbone.

II. — Les oxydes graphitiques et leurs dérivés.

Les mots *carbone amorphe* et *graphite* désignent chacun un certain nombre de variétés, distinctes non-seulement par les caractères de la variété isolée, mais aussi par ceux de ses dérivés. Par exemple, les corps que l'on obtient en oxydant les divers carbones amorphes ne sont pas identiques : ils diffèrent par leur teinte, par leur aptitude inégale soit à entrer en émulsion, soit à former avec l'eau des solutions précipitables par l'addition des substances salines, etc. Les carbones qui dérivent soit du coke, soit du noir de fumée, soit du charbon déposé dans les tubes, soit du charbon obtenu en décomposant la benzine par une quantité insuffisante d'acide iodhydrique à 280 degrés, et quelques autres encore, offrent des différences de ce genre, faciles à constater. Toutefois l'état amorphe et incristallisable, l'absence de volatilité et de combinaisons définies rendent l'étude approfondie de ces composés oxydés [1] extrêmement difficile; je me bornerai donc à les signaler d'une manière générale. Je rappellerai cependant que, d'après mes observations, le carbone pur, obtenu par la réaction du chlore sur le charbon de fusain au rouge-blanc, peut être ensuite oxydé par l'acide nitrique seul et changé en un composé soluble. Ce composé, traité par l'acide iodhydrique, à 280 degrés, fournit des carbures forméniques, $C^{2n}H^{2n+2}$, liquides et gazeux. Le carbone pur, qui l'a engendré, ne possédait pas cette propriété; mais elle appartenait au charbon de fusain primitif. C'est en faisant

---

[1] Hatchett a observé, en 1806, une substance analogue, qu'il obtenait en traitant par l'acide nitrique diverses résines, bitumes et matières charbonneuses, substance qu'il appelait *tannin artificiel* (*Annales de Chimie et de Physique*, t. LVII, p. 113). M. Chevreul ne tarda pas à démontrer que ce n'était pas là du tannin véritable, mais un produit variable suivant son origine et renfermant les éléments nitriques (*Annale de Chimie et de Physique*, t. LXXIII, p. 36 et 191; 1810).

concourir ainsi les agents d'oxydation et de réduction que l'étude comparée des diverses variétés de carbone amorphe deviendra possible.

Il existe aussi plusieurs variétés distinctes de graphite; je vais en signaler spécialement trois, que j'ai réussi à caractériser, à savoir :

1° Le graphite de la plombagine naturelle;

2° Le graphite de la fonte;

3° Le graphite électrique, obtenu par la transformation des diverses variétés de carbone sous l'influence de l'arc voltaïque.

Ces trois graphites fournissent chacun un oxyde graphitique, un oxyde hydrographitique et un oxyde pyrographitique particuliers.

A. Plombagine (c'est la variété observée par M. Brodie). — 1. L'*oxyde graphitique* qui en dérive se présente, à l'état humide, sous la forme de paillettes micacées, d'un jaune pâle, insolubles dans tous les dissolvants (neutres, alcalins ou acides), et que les réactions oxydantes réitérées n'altèrent plus guère. Il ne renferme ni chlore ni azote.

Lorsqu'on le dessèche, même à la température ordinaire, il s'agglomère en plaques brunes, amorphes, tenaces, dans lesquelles la structure primitive a disparu. Ce caractère est essentiel dans l'oxyde de la plombagine, car il reparaît à la suite des diverses transformations subies par ledit oxyde. Par exemple, l'oxyde agglutiné reprend son aspect pailleté, lorsqu'on le chauffe avec un mélange d'acide nitrique et de chlorate de potasse; mais il s'agglomère de nouveau et redevient brun et amorphe pendant la dessiccation. Je montrerai bientôt que les mêmes propriétés spéciales reparaissent à la suite de métamorphoses plus profondes, telles que l'hydrogénation ou la décomposition par la chaleur. Elles se manifestent aussi dans l'oxyde préparé au moyen de la

plombagine purifiée par le chlore, au rouge-blanc, des traces d'hydrogène qu'elle contenait encore.

Cette dernière expérience, pour le dire en passant, lève un doute que celles de M. Brodie laissaient peut-être subsister. En effet, en voyant l'oxydation de la plombagine fournir un oxyde qui contient de l'hydrogène, et que M. Brodie représente par la formule $C^{22} H^{4} O^{10}$, on aurait pu se demander si cet hydrogène ne dérive pas de l'hydrogène préexistant dans la plombagine. Celle-ci ne serait-elle pas, au même titre que les charbons d'origine organique, une sorte de carbure d'hydrogène à équivalent très-élevé?

2. *Oxyde hydrographitique.* — L'hydrogénation modifie profondément les caractères de l'oxyde graphitique. J'ai opéré avec l'acide iodhydrique, lequel transforme en carbures d'hydrogène tous les composés organiques, et même les matières ulmiques, la houille, le charbon de bois, etc. L'oxyde graphitique a donc été chauffé à 280 degrés pendant plusieurs heures avec 80 parties d'acide iodhydrique (densité = 2,0). J'ai obtenu ainsi [1] un composé nouveau, l'*oxyde hydrographitique,* plus hydrogéné, mais brun, amorphe, cohérent, insoluble dans tous les dissolvants, comme le corps primitif. L'oxyde hydrographitique se distingue très-nettement de l'oxyde graphitique, parce qu'il a perdu la propriété de se décomposer avec déflagration et boursouflement sous l'influence de la chaleur. Traité par un mélange de chlorate de potasse et d'acide nitrique, à trois reprises successives, il a reproduit l'oxyde graphitique qui l'avait engendré, avec toutes ses propriétés, même les plus spéciales.

Ainsi l'oxyde graphitique, traité par l'acide iodhydrique, se comporte tout autrement que les matières ulmiques et

---

[1] En même temps, il se produit un grand volume d'hydrogène, lequel renferme un demi-centième de gaz des marais. L'oxyde hydrographitique retient une quantité notable d'iode, mécaniquement ou autrement, que l'acide sulfureux n'enlève pas.

charbonneuses, auxquelles on serait porté à le comparer. Au lieu de fournir des carbures saturés, $C^{2n}H^{2n+2}$, dans les mêmes conditions d'hydrogénation, il se transforme en un hydrure aussi spécial que l'oxyde lui-même, et capable de le régénérer.

3. *Oxyde pyrographitique.* — C'est le produit que l'on obtient en détruisant par la chaleur (vers 250 degrés) l'oxyde graphitique, opération qui doit être faite sur de petites quantités à la fois, et en ayant soin qu'aucune parcelle n'échappe à l'action de la chaleur. C'est une poudre noire, légère, floconneuse, laquelle renferme encore de l'hydrogène et de l'oxygène. M. Brodie la représente par la formule $C^{44}H^{2}O^{8}$. Dans sa formation, on s'est rapproché de l'état chimique des matières charbonneuses ordinaires. Je m'en suis assuré, tant par oxydation que par hydrogénation.

Traité par le mélange ordinaire de chlorate de potasse et d'acide nitrique, l'oxyde pyrographitique se dissout presque entièrement, à la façon des carbones amorphes proprement dits; il ne reproduit ainsi qu'une faible proportion d'oxyde graphitique. D'ailleurs l'oxyde régénéré offre toutes les propriétés, même les plus spéciales, de l'oxyde graphitique primitif.

Telles sont les propriétés de l'oxyde graphitique de la plombagine. Les autres graphites forment des séries parallèles, mais non identiques.

B. Graphite de la fonte [1]. — 1. L'*oxyde graphitique* de la fonte se présente en écailles jaune-verdâtre, mieux développées que celles de l'oxyde de la plombagine, et qui ne s'agglomèrent en aucune façon pendant la dessiccation; elles subsistent avec une teinte jaune ou jaune-verdâtre toute spéciale. Ce caractère les distingue très-nettement

---

[1] Des forges de Niederbronn (Bas-Rhin), donné par M. Boussingault.

de l'oxyde de la plombagine, d'autant plus qu'il reparaît à la suite des métamorphoses par hydrogénation ou décomposition pyrogénée.

2. *Oxyde hydrographitique.* — L'oxyde graphitique de la fonte, chauffé avec l'acide iodhydrique à 280 degrés, se transforme en une matière brune; mais cette matière conserve la propriété de se détruire avec boursouflement sous l'influence de la chaleur, propriété qui la distingue de l'oxyde hydrographitique de la plombagine, préparé dans des conditions tout à fait identiques. Celui de la fonte dégage en même temps une quantité d'iode très-considérable, et qui semble impliquer l'existence d'un composé iodé spécial. L'oxyde hydrographitique de la fonte, oxydé de nouveau, reproduit l'oxyde graphitique en écailles jaune-verdâtre, non agglutinables par la dessiccation, et douées des mêmes propriétés que l'oxyde primitif.

3. *Oxyde pyrographitique.* — L'oxyde graphitique de la fonte se détruit par la chaleur avec une déflagration plus vive et un boursouflement plus considérable que celui de la plombagine. L'oxyde pyrographitique correspondant se dissout dans un mélange d'acide nitrique et de chlorate de potasse d'une manière bien plus complète. Cependant il reproduit ainsi quelques écailles d'oxyde graphitique, douées exactement des mêmes propriétés que l'oxyde primitif, et distinctes de l'oxyde de la plombagine.

C. Graphite électrique. — 1. L'*oxyde graphitique* du graphite électrique offre l'aspect d'une poudre marron, laquelle ne s'agglomère pas sensiblement pendant la dessiccation. Ces caractères reparaissent, à la suite des métamorphoses par hydrogénation ou décomposition pyrogénée.

2. *Oxyde hydrographitique.* — Cet oxyde ne se décompose pas avec boursouflement sous l'influence de la chaleur, pas plus que l'oxyde de la plombagine et contrairement à l'oxyde du graphite de la fonte. Oxydé de nouveau,

il reproduit un oxyde graphitique pulvérulent, de teinte marron, et qui fournit un oxyde pyrographitique non floconneux.

3. *Oxyde pyrographitique.* — L'oxyde du graphite électrique se décompose avec déflagration; mais il laisse une poussière pesante, non floconneuse, laquelle se rassemble dans un petit espace, contrairement à ce qui arrive pour les oxydes de la plombagine et de la fonte. Oxydé de nouveau, cet oxyde pyrographitique disparaît presque en totalité, sauf quelques grains d'oxyde graphitique, régénéré avec ses propriétés primitives.

Voilà les distinctions que j'ai observées entre les divers graphites : quelque délicates qu'elles soient, elles m'ont paru spécifiques. Une étude plus approfondie en révélera sans doute de nouvelles; mais je préfère m'attacher maintenant à un autre problème, à savoir : la transformation des oxydes graphitiques dans les composés organiques proprement dits.

III. — Relations entre les composés graphitiques et les composés organiques proprement dits.

Les oxydes graphitiques et leurs dérivés forment un groupe spécial, fort distinct des combinaisons ordinaires de la chimie organique : il s'agit maintenant de chercher quelles sont les relations entre ces deux ordres de composés; jusqu'à quel point elles peuvent être comparées à celles qui existent entre deux corps simples différents; enfin si elles sont explicables sans sortir du cercle des analogies tirées de l'étude des autres composés hydrocarbonés.

Dans cet ordre d'idées, le premier problème à résoudre, c'est la transformation des composés graphitiques en composés organiques ordinaires, par exemple, en carbures d'hydrogène.

Rien n'est plus facile, lorsqu'on a recours à la chaleur,

aidée de l'électricité. En effet, les divers carbones et graphites se combinent directement à l'hydrogène, sous l'influence de l'arc électrique, et donnent naissance à l'acétylène [1]. Or, l'acétylène est un véritable composé organique, capable de former directement l'éthylène, la benzine, l'acide acétique, l'acide oxalique, l'acide cyanhydrique, etc., en un mot, tous les autres composés organiques proprement dits.

On peut également former des carbures d'hydrogène avec les graphites, même en opérant par des réactions plus ménagées et à une température qui ne dépasse pas 280 degrés. Il suffit d'avoir recours au même artifice qui m'a déjà réussi pour le carbone amorphe. Au lieu d'opérer sur le carbone pur, lequel n'a pu être combiné, à basse température, avec l'hydrogène libre ou naissant, on commence par oxyder le carbone, puis on fait intervenir l'action hydrogénante de l'acide iodhydrique.

On forme donc d'abord les oxydes graphitiques. A la vérité, ces oxydes ne fournissent pas immédiatement des carbures d'hydrogène sous l'influence de l'hydracide, lequel se borne à les changer en des oxydes hydrographitiques, doués de propriétés spéciales. Mais les oxydes pyrographitiques, qu'il est facile de préparer en chauffant les oxydes graphitiques, sont plus voisins que ces derniers de l'état de carbone amorphe et, dès lors, plus faciles soit à oxyder, soit à hydrogéner.

En effet, en chauffant l'oxyde pyrographitique de la plombagine avec 80 parties d'acide iodhydrique à 280 degrés, j'ai obtenu de l'hydrogène renfermant 6 centièmes de gaz des marais. Pour bien constater la nature du gaz carboné, j'ai eu recours à une méthode que j'emploie depuis plusieurs années dans les cas analogues. J'ai traité le mélange gazeux par l'alcool absolu, j'ai déterminé les quantités dissoutes, et j'ai fait l'analyse comparée du gaz non

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVII, p. 69.

dissous et du gaz dissous, puis redégagé par ébullition : ce dernier était constitué par un mélange de 36 parties de gaz des marais et de 64 parties d'hydrogène. Un calcul convenable, fondé sur les données des expériences précédentes et sur les coefficients de solubilité, m'a prouvé que le carbure gazeux était bien réellement du gaz des marais, C^2H^4.

Ce carbure résulte donc de l'hydrogénation de l'oxyde pyrographitique. Cependant la totalité de la matière n'a pas éprouvé la transformation qui donne naissance au gaz des marais. Une portion considérable demeure sous la forme d'une poudre noire et charbonneuse. La composition de cette poudre est également changée; car, lorsqu'on la soumet à l'action de la chaleur, elle dégage en petite quantité une vapeur inflammable qui parait être de l'acétone. Le mélange d'acide nitrique et de chlorate de potasse change cette poudre entièrement en produits solubles, à l'exception de 1 à 2 millièmes d'oxyde graphitique, etc.

Les oxydes pyrographitiques dérivés de la fonte et du graphite électrique, se sont comportés d'une manière toute semblable à celui de la plombagine.

Tels sont les faits observés : ils montrent en même temps et la spécialité de constitution qui distingue les oxydes graphitiques des autres combinaisons organiques, et les conditions dans lesquelles cette spécialité s'efface peu à peu, de façon à rentrer dans le cadre des combinaisons ordinaires.

Cependant, il ne faudrait pas exagérer ces différences. Elles nous frappent surtout parce que nous sommes portés à comparer les oxydes graphitiques avec les composés hydrocarbonés gazeux ou volatils. Or, ce n'est point là, à mon avis, le véritable terme de comparaison auquel il convient de s'adresser. Je ferai observer, d'abord, que les produits d'oxydation des graphites ne diffèrent pas absolument des produits d'oxydation des carbones amorphes. Les uns et les autres sont fixes et représentent des corps très-condensés;

seulement les dérivés carboniques sont solubles et les dérivés graphitiques insolubles.

Le passage des caractères d'un groupe à ceux de l'autre devient très-apparent lorsque l'on étudie certains composés oxydés, dérivés des carbones amorphes : par exemple les dérivés des charbons produits en traitant la benzine ou la naphtaline par l'acide iodhydrique. Ces dérivés, dis-je, sont jaune foncé, amorphes et précipitables par les sels de leur solution ou émulsion aqueuse; ce sont des composés intermédiaires entre les oxydes graphitiques et les oxydes des carbones amorphes.

Les derniers oxydes eux-mêmes ressemblent beaucoup aux produits d'oxydation des matières ulmiques et des autres composés condensés analogues, composés que l'on néglige en général en chimie organique, à cause des difficultés que présente leur étude, mais qui n'en jouent pas moins un rôle essentiel dans les transformations de la tourbe, du terreau et dans la végétation elle-même.

Ajoutons d'ailleurs que les propriétés des oxydes graphitiques, quelque singulières qu'elles semblent à première vue, ne sont pourtant pas sans analogues. En effet, la décomposition brusque des oxydes graphitiques est accompagnée par ces mêmes formations d'eau et d'acide carbonique, qui accompagnent la décomposition des acides fixes et autres composés organiques très-oxygénés. Le vif dégagement de chaleur qui se produit en même temps peut être également observé, quoique avec moins d'intensité, dans la décomposition pyrogénée des acides et des hydrates de carbone. Les houilles elles-mêmes, d'après M. Scheurer-Kestner, dégagent, en brûlant, plus de chaleur que leurs éléments.

C'est donc aux hydrates de carbone et aux matières ulmiques que l'on doit comparer avec le plus de vraisemblance les graphites, les carbones amorphes et leurs dérivés. Or, dans la série des décompositions graduelles que l'on peut

faire subir aux principes organiques, toutes les fois que ces décompositions s'opèrent par condensation moléculaire, les composés bruns et ulmiques précèdent immédiatement les matières charbonneuses, qui semblent encore plus condensées, et celles-ci précèdent à leur tour les charbons proprement dits. Ce qui démontre la structure spéciale de tous ces composés, ce n'est pas seulement leur origine, mais aussi l'action hydrogénante de l'acide iodhydrique. Elle reproduit en effet les carbures saturés correspondants à leurs générateurs, soit avec les matières charbonneuses elles-mêmes, soit avec les produits de leur oxydation.

Il semble donc que les diverses variétés de carbone amorphe représentent certains états polymériques du véritable élément carbone, tel qu'il existe dans les combinaisons hydrocarbonées les plus répandues.

La même conclusion me semble applicable aux divers graphites. En effet, je montrerai dans la quatrième Partie que les composés du carbone les plus simples se séparent en deux groupes, selon qu'ils reproduisent, par leur décomposition, des carbones amorphes proprement dits ou bien des carbones graphites. Toutes ces substances seraient donc des polymères du véritable élément carbone, lequel n'est pas encore connu avec pleine certitude, à supposer qu'il puisse exister à l'état libre sous une forme non condensée, comparable à celle des éléments gazeux, tels que le chlore, l'oxygène, l'hydrogène.

IV. — Les états actuels du carbone.

Dans l'étude des diverses variétés qui représentent les états actuels du carbone, j'ai procédé de la manière suivante :

1° J'ai examiné les variétés usuelles du carbone;

2° Ces variétés ont été soumises à diverses influences;

3° J'ai préparé le carbone en décomposant dans diverses

conditions, et par divers agents, ses combinaisons avec l'hydrogène, l'oxygène, le soufre, le chlore, l'azote, le bore, les métaux, et j'ai cherché s'il existe quelque relation entre les combinaisons du carbone et l'état du carbone élémentaire que l'on peut en séparer, en tenant compte de l'influence modificatrice des agents employés et des conditions mises en jeu dans l'acte de la séparation.

A. — *Variétés usuelles et naturelles.*

1. Le *diamant blanc* et le *diamant noir,* en poudre, n'éprouvent aucune oxydation sensible à basse température et dans les conditions que j'ai décrites.

2. La *plombagine* engendre un oxyde graphitique correspondant, comme il a été dit. Cette propriété appartient également à la plombagine privée d'hydrogène par l'action prolongée du chlore sec au rouge-blanc. Elle ne renferme, dans aucun cas, la moindre trace de diamant mélangé.

3. Le *graphite hexagonal*, qui cristallise dans la fonte, fournit un oxyde graphitique qui se distingue du précédent par quelques caractères, ainsi que je l'ai exposée dans la deuxième Partie (p. 408). Il ne renferme pas la moindre trace de diamant mélangé.

4. Le *carbone amorphe*, qui dérive du *charbon de bois* purifié par le chlore, se dissout entièrement par oxydation, sans fournir la moindre trace d'oxyde graphitique. Je rappellerai que ce carbone, étant oxydé par l'acide nitrique seul, fournit un composé brun, que l'acide iodhydrique change vers 280 degrés en divers carbures saturés liquides et gazeux, $C^{2n}H^{2n+2}$.

5. Le *coke* ordinaire, récemment calciné, se dissout entièrement par oxydation à basse température [1], à l'exception de quelques silicates, solubles ensuite dans l'acide

---

[1] Il faut six traitements successifs : observation qui s'applique aux carbones suivants.

fluorhydrique. Le composé oxydé soluble qui prend ainsi naissance se distingue par sa nuance intense, etc.

J'ai encore oxydé un autre coke, recouvert de gouttelettes métalliques, d'apparence fondues. Celui-ci a laissé une trace d'oxyde graphitique.

6. Le *charbon métallique,* préparé en décomposant la vapeur des carbures d'hydrogène dans un tube de porcelaine, résiste étrangement à l'oxydation, surtout lorsqu'il se présente en feuillets minces et brillants, d'une cohésion spéciale. Cependant, au bout de six à huit traitements, il demeure totalement dissous. Les portions non cohérentes du charbon de tube *tachent le papier*, à la façon de la plombagine, sans fournir trace d'oxyde graphitique.

7. Mêmes résultats avec le *charbon des cornues à gaz,* employé dans la fabrication des crayons destinés à la lumière électrique. Ces crayons laissent une trace noire sur le papier. Cependant ledit charbon, oxydé par le chlorate de potasse et l'acide nitrique, finit par disparaître totalement, sans laisser ni diamant ni oxyde graphitique.

8. J'ai répété les mêmes observations sur un charbon de cornue, désigné sous le nom de *graphite artificiel*, remis par M. Regnault.

Mêmes résultats négatifs avec un prétendu graphite artificiel, de même origine, remarquablement tendre et traçant, que je dois à M. Gaudin.

9. L'*anthracite* polyédrique des mines de Muzo (Nouvelle-Grenade) [1] et l'*anthracite* conchoïdale de Pensylvanie se sont dissoutes en totalité, sans laisser ni oxyde graphitique ni diamant.

10. M. Friedel a eu l'obligeance de me donner un échantillon d'une *anthracite particulière*, provenant de M. de Douhet, et supposée contenir du diamant, à cause

---

[1] Donné par M. Boussingault.

de sa dureté spéciale. Mais cette hypothèse ne s'est point vérifiée, le corps s'étant dissous, sans même laisser d'oxyde graphitique.

On remarquera que les expériences précédentes tendent à éloigner les anthracites de la plombagine, malgré les analogies d'origine géologique.

11. Le *noir de fumée* se dissout à la suite de traitements réitérés, en formant un acide brun, qui demeure très-longtemps en suspension dans l'eau. Il laisse une trace d'oxyde graphitique.

12. Le *noir animal* disparaît entièrement, en laissant un peu de silice.

13. La *matière charbonneuse* de la *météorite* d'Orgueil, purifiée autant que possible par les dissolvants, s'est ensuite oxydée entièrement.

B. — *Influence de divers agents sur le carbone déjà formé.*

J'ai étudié l'action de la chaleur, du chlore, de l'iode, de l'oxygène, enfin celle de l'électricité.

1. Sous l'influence de la *chaleur seule*, c'est-à-dire en calcinant les graphites et les divers carbones amorphes jusqu'au rouge-blanc, dans une atmosphère d'hydrogène, je n'ai point réussi à passer d'un groupe à l'autre; seulement les carbones amorphes paraissent éprouver quelque accroissement de cohésion. L'oxyde pyrographitique, après calcination, ne fournit pas plus d'oxyde graphitique qu'il n'en produisait avant.

2. Le *chlore*, au rouge-blanc, ne change ni le charbon de bois en graphite, ni le graphite en carbone amorphe : on sait d'ailleurs que le chlore n'attaque point le carbone libre. L'*iode*, au rouge-blanc, ne change point le coke en graphite : l'iode produit, au contraire, au rouge cette transformation sur le carbone naissant, comme il sera dit plus loin.

3. L'action de l'*oxygène* est plus compliquée. En effet, elle donne lieu à la fois à une élévation extrême de température et à une formation d'acide carbonique et d'oxyde de carbone. On peut étudier le carbone soumis à cette double influence en allumant dans un jet d'oxygène un crayon de charbon de cornue, préalablement chauffé au rouge. Dès que la pointe est en pleine incandescence, on l'éteint brusquement en la plongeant dans l'eau froide. On détache ensuite le bout extrême du crayon, en se bornant, autant que possible, à la portion qui a été chauffée le plus fortement. Le charbon ainsi traité n'est plus constitué uniquement par du carbone amorphe : il renferme maintenant une petite quantité de graphite, formé sous la double influence de la chaleur et de l'oxydation.

Les mêmes influences s'exercent dans les *combustions incomplètes,* lorsque le noir de fumée prend naissance. Or j'ai précisément observé la présence d'une trace de graphite dans le noir de fumée. J'attribue à la même cause la présence d'une trace de graphite dans certains cokes [1].

Ces divers résultats méritent, à mon avis, d'autant plus d'attention que des phénomènes analogues ont peut-être joué un rôle dans la formation naturelle du graphite. En général et jusqu'ici on a attribué une origine pareille au graphite et à l'anthracite. Mais il résulte de mes observations que la décomposition spontanée des débris organiques, même avec le concours de la chaleur rouge, ne fournit point de plombagine. L'origine de ce dernier corps réclame une explication spéciale. Je proposerai la suivante : L'inflammation des combustibles carbonés, dans des circonstances analogues à celles que je viens de signaler, a pu donner lieu à la formation d'une certaine proportion de graphite, mêlé avec beaucoup de charbon amorphe. Ce dernier, plus oxydable à basse température, aurait

---

[1] L'existence du fer peut aussi jouer un certain rôle.

disparu peu à peu; tandis que le graphite aurait subsisté, à l'état pulvérulent et sous forme de plombagine. C'est aux géologues d'apprécier le mérite de cette explication.

4. Nulle influence n'est plus digne d'intérêt que celle de l'*électricité*. J'ai examiné, par la nouvelle méthode d'analyse, les pôles de charbon qui servent à transmettre la lumière électrique. On sait que, sous cette influence, le charbon se réduit en vapeur, et passe du pôle positif, qui s'amincit de plus en plus, au pôle négatif, qui se recouvre d'une masse spongieuse. J'ai soumis à l'oxydation la poudre de charbon recueillie en râclant un grand nombre de charbons qui avaient servi à produire la lumière électrique, et j'ai obtenu de grandes quantités d'oxyde graphitique. Cet oxyde graphitique et, par conséquent, le graphite électrique ne sont identiques ni avec ceux de la fonte, ni avec ceux de la plombagine (*voir* p. 409).

Le changement qui se produit ici sur le charbon amorphe des cornues à gaz peut être également observé sur le diamant. On sait en effet que, d'après M. Jacquelain, le diamant placé dans l'arc voltaïque se change en une sorte de coke. J'ai pu examiner les échantillons mêmes de diamant transformé qui avaient servi autrefois aux expériences de la Sorbonne : la matière charbonneuse soumise à l'oxydation s'est changée en oxyde graphitique, de la même variété que celui du charbon de cornue.

Il était dès lors probable que les charbons qui ont éprouvé l'action de l'arc voltaïque ne devaient pas contenir de diamant; c'est ce dont je me suis assuré avec soin, et sur des quantités notables de matière (1) : il n'y avait point la moindre trace de diamant dans ces échantillons.

La formation du graphite électrique n'a pas lieu indifféremment aux deux pôles. Les pôles négatifs, épaissis par

(1) Provenant des expériences faites par Despretz, avec une pile de 600 éléments, sur le charbon de sucre.

le transport du carbone, ont seuls fourni une grande quantité d'oxyde graphitique; tandis que les pôles positifs correspondants, amincis par le même phénomène, n'en contenaient que des traces; encore étaient-elles dues probablement à la séparation, nécessairement imparfaite, du carbone qui se dépose sur les pôles pendant l'acte de la lumière électrique.

Cependant la transformation en graphite n'exige pas la volatilisation préalable du carbone. En effet, les capsules de charbon de sucre, ramollies par le feu d'une pile de 600 éléments, ont été trouvées en grande partie changées en graphite au pôle négatif.

Ajoutons enfin que cette transformation peut être opérée à l'abri du contact de l'air et dans une atmosphère d'hydrogène.

C. — *Carbone dégagé de ses diverses combinaisons.*

J'ai extrait le carbone de ses combinaisons avec l'hydrogène, le chlore, le soufre, l'azote, l'oxygène, le bore, les métaux, en variant autant que possible les conditions de cette séparation.

1. *Combinaisons hydrocarbonées.* — Je les ai décomposées par la chaleur seule, par l'étincelle électrique, par le chlore, par l'oxygène, etc.

Chaleur. — Les carbures d'hydrogène, décomposés par le passage de leur vapeur au travers d'un tube rouge, fournissent du carbone amorphe, doué d'un éclat métallique dans la partie qui adhère aux parois du tube, tandis que la portion centrale est pulvérulente et tache le papier. L'une et l'autre portion se dissolvent dans le réactif oxydant; mais la portion métallique, plus cohérente, exige un plus grand nombre de traitements.

Le charbon fourni par les carbures benzéniques ne diffère pas à cet égard du charbon des autres carbures. Rap-

pelons encore ici les faits semblables relatifs au charbon de cornue, au charbon de bois et au coke (*voir* p. 415 et 416).

Enfin j'ai examiné le carbone séparé du protochlorure d'acétylène, lequel se décompose en charbon et acide chlorhydrique dans des tubes scellés,

$$C^4H^2Cl^2 = C^4 + 2HCl,$$

sous l'influence d'une température prolongée de 360 degrés. Ce charbon ne diffère par des précédents.

Étincelle électrique. — J'ai examiné le charbon précipité par l'étincelle, dans la décomposition du gaz des marais. Il était formé de carbone amorphe, avec une petite quantité de graphite. Je pense que le carbone amorphe était dû à l'action décomposante propre de la chaleur, et le graphite à celle de l'électricité. On sait en effet que ces deux causes concourent dans la réaction de l'étincelle; or on a vu précédemment que l'électricité transforme le carbone amorphe en graphite électrique.

Chlore. — J'ai précipité le carbone du gaz des marais au moyen du chlore : c'était du carbone amorphe, comme celui que fournit la chaleur.

Iode et acide iodhydrique. — La benzine, la naphtaline et divers autres carbures, chauffés à 280 degrés pendant plusieurs jours et avec une proportion d'hydracide insuffisante pour les saturer d'hydrogène, fournissent une matière charbonneuse spéciale, qu'il m'a paru intéressant d'examiner à cause de la basse température qui préside à sa formation. Les matières charbonneuses de la benzine et de la naphtaline se comportent toutes deux de la même manière : elles se dissolvent aisément dans l'agent oxydant, en formant un composé jaune-brun, très-émulsionnable, facile à précipiter par l'addition d'un sel, en un mot, plus voisin qu'aucun autre de l'état des oxydes graphitiques, sans pouvoir cependant leur être assimilé.

Le charbon de la benzine conserve cette faculté, même après avoir été calciné au rouge blanc dans l'hydrogène; mais il n'acquiert point par là la propriété de fournir un oxyde graphitique véritable.

J'ai soumis à une étude spéciale les produits que l'on obtient en oxydant par l'acide nitrique pur le charbon de la benzine. Ces produits se dissolvent dans l'acide nitrique concentré; mais si l'on étend d'eau, il se précipite une résine brune, tandis qu'une substance analogue reste en dissolution. La première, desséchée, devient brune et fragile; elle déflagre à la façon des oxydes graphitiques ; mais elle renferme les éléments nitriques. J'ai traité séparément par l'acide iodhydrique à 280 degrés cette résine insoluble, ainsi que la matière soluble, et j'ai reproduit des carbures gazeux, fort abondants, et un peu de carbures liquides.

Le contact simultané de l'iode et de l'acide iodhydrique, à 280 degrés, ne détermine donc ni la formation du graphite, ni celle d'un charbon transformable en graphite par la calcination. Mais il en est autrement d'une température plus élevée. En effet, le charbon obtenu par la décomposition de l'éther iodhydrique dans un tube rouge renferme une quantité considérable de graphite, transformable par l'oxydation en un oxyde analogue à celui du graphite électrique. L'iode offre donc, à l'égard du carbone naissant et à cette température, la même aptitude modificatrice, en vertu de laquelle l'iode change si aisément le phosphore ordinaire en phosphore rouge et le soufre fondu en soufre insoluble. — Ajoutons d'ailleurs que ces états du soufre et du carbone sont précisément ceux qu'affectent les mêmes éléments, obtenus par la décomposition de leurs composés chlorurés.

Oxygène. — Le noir de fumée représente le carbone précipité par la combustion incomplète, phénomène dans lequel la chaleur concourt avec l'oxydation. On a vu plus

haut que c'était du carbone amorphe avec une trace de graphite. J'attribue le premier à l'action de la chaleur, le second à l'oxydation effectuée à une haute température.

J'ai encore examiné la matière charbonneuse qui se produit par la combustion lente de l'acétylure cuivreux [1] à la température ordinaire. Elle s'est dissoute entièrement par l'oxydation.

2. *Chlorure de carbone.* — J'ai décomposé dans un tube rouge la vapeur du perchlorure de carbone, C^2Cl^4. La matière charbonneuse obtenue était un mélange de carbone amorphe, avec une quantité assez considérable de graphite. Le chlorure de carbone ne fournit donc pas le même carbone que le gaz des marais, malgré l'analogie des formules C^2H^4 et C^2Cl^4.

3. *Sulfure de carbone.* — Le sulfure de carbone se décompose dans un tube rouge, en fournissant du carbone en feuillets minces et cohérents. Ce carbone renferme beaucoup de graphite ; cependant il ne tache pas le papier.

4. *Azoture de carbone.* — Au contraire, le cyanogène, décomposé par l'étincelle, n'a fourni pour ainsi dire que du carbone amorphe, avec une trace de graphite. J'attribue cette trace à l'influence propre de l'étincelle.

5. *Acide carbonique.* — J'ai décomposé le carbonate de soude, en le chauffant avec du phosphore. Le carbone ainsi obtenu est noir et léger; l'acide iodhydrique ne l'attaque pas à 280 degrés. Il se dissout par oxydation, en laissant un peu d'oxyde graphitique. On peut donc le regarder comme un mélange de carbone amorphe et de graphite.

J'ai fait aussi réagir le sodium au rouge sur le carbonate de soude. En reprenant la masse par l'eau tout se dissout,

---

[1] Préparé avec l'acétylène formé sous l'influence de l'arc électrique et au moyen des éléments. Au bout de quelques années de conservation, j'ai séparé au moyen de l'acide chlorhydrique la matière charbonneuse qui avait pris naissance.

sauf une petite quantité de carbone, qui est formée en grande partie de graphite.

6. *Carbure de bore.* — On sait que M. H. Sainte-Claire Deville a désigné sous le nom de *bore adamantin* une variété de bore cristallisé, dure et brillante, laquelle renferme quelques centièmes de carbone. Il est facile d'extraire le carbone, en traitant le bore par un courant de chlore sec à la température rouge. J'ai opéré cette extraction à deux températures très-différentes, savoir : à une température inférieure à celle du ramollissement du verre et à une température voisine de la fusion de la porcelaine. Dans un cas comme dans l'autre, le carbone était constitué par du graphite, transformable en oxyde graphitique et ne renfermant pas la plus légère trace de diamant. La seule différence entre les deux essais, c'est que le graphite préparé vers le rouge sombre était amorphe; tandis que le graphite préparé au rouge-blanc était cristallisé, sous cette forme hexagonale bien connue des minéralogistes.

Le dernier carbone s'était déposé en partie à quelque distance de la place où le bore avait été placé d'abord : phénomène de transport qui est dû probablement à la formation temporaire d'un chlorure double de carbone et de bore. Quelques-uns des cristaux, par suite du développement inégal de leurs arêtes, offraient d'une manière frappante sous le microscope des apparences d'octaèdres tronqués, capables d'induire en erreur un esprit prévenu. Observés sur place, c'est-à-dire sur la surface où ils se sont déposés, ces cristaux présentent un éclat et un miroitement singulier, que l'on n'attendrait point d'une substance telle que le graphite. Cependant, la forme de ces cristaux, examinée de plus près, ainsi que leur transformation en oxyde graphitique, ne laissent place à aucun doute.

7. *Carbure de fer.* — On sait que le graphite se sépare de la fonte en lames cristallines. J'ai également examiné le carbone combiné dans le fer. Il a été extrait de la fonte

blanche par deux procédés distincts, à savoir : par l'action du chlore au rouge sombre et par l'action du bichlorure de mercure (procédé de M. Boussingault).

Le carbone ainsi obtenu est constitué dans les deux cas par un mélange de carbone amorphe (prédominant), avec un peu de graphite. Il serait intéressant de savoir s'il n'existe pas quelque relation entre les propriétés diverses des fontes ou des aciers et la nature amorphe ou graphitique du carbone qui s'y trouve à l'état de combinaison.

8. *Carbone du manganèse.* — M. Caron a eu l'obligeance de me donner un échantillon de carbone qu'il avait extrait du manganèse métallique préparé par lui. Cet échantillon était formé entièrement par du carbone amorphe.

En résumé, le carbone séparé des carbures d'hydrogène par l'action de la chaleur ne renferme pas trace de graphite; tandis que le carbone séparé du sulfure et du chlorure de carbone par l'action de la chaleur, ou du carbure de bore par l'action du chlore, renferme une portion considérable de ce même graphite. Le carbone séparé de l'acide carbonique (uni à la soude) ne peut pas être obtenu dans des conditions aussi simples et dépourvues de complications secondaires : sauf cette réserve, on a vu que ce carbone, isolé soit au moyen du phosphore, soit au moyen du sodium, renferme aussi une certaine proportion de graphite. Il en est de même du carbone séparé des composés organiques dans la combustion incomplète, c'est-à-dire avec le concours de la chaleur et de l'oxydation.

Il résulte, je crois, de ces observations que le carbone, en sortant des combinaisons hydrogénées, prend de préférence l'état de carbone amorphe; tandis que le carbone, en sortant de ses combinaisons avec le chlore, le soufre, le bore et, peut-être, l'oxygène, avec le concours de la température rouge, offre une certaine tendance à prendre l'état de carbone-graphite. J'ai déjà signalé une opposition analogue entre les divers états du soufre dégagé de ses combi-

naisons [1]. Ajoutons enfin que les carbones-graphites et les carbones amorphes semblent représenter, non les états divers du carbone lui-même, tels qu'ils existeraient dans ses composés, mais certains états polymériques correspondants de cet élément.

Tous ces rapprochements, je le répète, sont du même ordre que ceux qui résultent de l'étude des états multiples du soufre et du phosphore comparés à leurs combinaisons. Mais il existe ici certaines analogies et certaines dissemblances sur lesquelles il importe d'insister.

En effet, le soufre sous ses divers états offre à peu près la même chaleur spécifique; il en est de même du phosphore ordinaire et du phosphore rouge. La diversité de ces états isomériques d'un même élément ne dépasse donc pas celle qui existe entre les divers états isomériques d'un même carbure d'hydrogène liquide, tels que les états du carbure $C^{20}H^{16}$: térébenthène, citrène, térébène. Elle ne dépasse pas non plus celle qui existe entre les divers polymères liquides ou solides d'un carbure déterminé, tels que $C^{20}H^{16}$, et $C^{40}H^{32}$, ou bien encore entre les carbures $C^{2n}H^{2n}$ diversement condensés. En effet, tous ces carbures possèdent à peu près la même chaleur spécifique.

Telles aussi sont les différences qui existent entre les divers graphites, soit que les divers graphites représentent les états isomériques multiples d'un même carbone également condensé, soit qu'ils répondent à des condensations diverses de ce même élément. Des remarques semblables s'appliquent en général aux carbones amorphes. Nous avons donc là les exemples d'une certaine classe d'isomérie et de polymérie, qui ne change pas notablement la chaleur spécifique.

Au contraire, l'étude comparée des carbones amorphes,

---

[1] *Leçon sur l'Isomérie* professée devant la Société Chimique de Paris (Hachette), p. 175.

des graphites et du diamant nous révèle un autre mode de condensation de la matière, plus profonde que la polymérie ordinaire, et qui imprime à la chaleur spécifique des variations du même ordre que celles que l'on observe en passant d'un corps simple à un autre corps simple.

En effet, nous avons établi que les trois formes générales du carbone, telles qu'elles résultent de l'étude des chaleurs spécifiques, à savoir : le carbone amorphe, le graphite et le diamant, se retrouvent dans l'étude chimique des diverses variétés de carbone, et qu'elles répondent à des classes distinctes de combinaisons. Si la transformation de toutes ces combinaisons en certains dérivés communs, tels que l'acide carbonique, l'oxyde de carbone, l'acétylène, ne pouvait être produite que par des procédés dépassant notre puissance actuelle, ne serions-nous pas conduits à regarder le carbone amorphe, le graphite, le diamant comme trois corps simples distincts? Et cette conclusion, appuyée sur la diversité de leurs composés oxydés, ne serait-elle pas corroborée par l'application de la loi de Dulong et Petit, relative aux chaleurs spécifiques?

SUR L'OXYDATION DES CARBURES D'HYDROGÈNE;

PAR M. BERTHELOT.

J'ai trouvé que divers carbures d'hydrogène peuvent être oxydés immédiatement, et sans perte de carbone, en donnant naissance à des corps neutres, tels que les aldéhydes et les principes congénères. Cette oxydation a lieu par la première action de l'acide chromique cristallisé, dissous dans une petite quantité d'eau.

L'éthylène pur et exempt de vapeur d'éther [1] est atta-

[1] On enlève cette vapeur à l'aide de lavages réitérés par l'acide sulfurique concentré.

qué lentement par ce réactif à 120 degrés, avec formation d'aldéhyde :

$$C^4H^4 + O^2 = C^4H^4O^2.$$

En opérant à 100 degrés, après quelques heures de contact ou à froid, après quelques jours, il n'y a pas de réaction appréciable.

On isole l'aldéhyde en distillant la liqueur; j'ai préparé avec cet aldéhyde l'aldéhyde ammoniaque cristallisé.

Le propylène s'oxyde bien plus aisément, et presque dès la température ordinaire. Quelques heures de contact suffisent pour donner lieu à la formation d'une grande quantité d'acétone :

$$C^6H^6 + O^2 = C^6H^6O^2,$$

réaction semblable à celle que j'ai déjà observée sur l'hydrate de propylène.

L'acétone peut être isolé aisément et par de simples distillations, puis on en constate les propriétés. On obtient en même temps les acides acétique et propionique, sur lesquels je reviendrai.

L'amylène est attaqué violemment, dès la température ordinaire et avec formation de produits complexes, dérivés sans doute de la destruction d'un acétone $C^{10}H^{10}O^2$, que l'on obtiendrait en ménageant la réaction.

L'acétylène est oxydé à froid, avec dégagement de chaleur et production d'acides formique et carbonique. En ménageant la réaction, on obtient de l'acide acétique,

$$C^4H^2 + O^2 + H^2O^2 = C^4H^4O^4.$$

Je reviendrai sur cette importante transformation.

Le camphène cristallisé peut être changé aisément en camphre par l'acide chromique pur :

$$C^{20}H^{16} + O^2 = C^{20}H^{26}O^2,$$

plus aisément même que par le noir de platine.

Observons, en terminant, que l'action oxydante de l'a-

cide chromique pur et l'action oxydante d'un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique ne sont pas exactement équivalentes : en effet, dans le dernier cas, on fait intervenir, en plus que dans le premier, l'influence modificatrice spéciale de l'acide sulfurique et la chaleur dégagée par la formation du sulfate de chrome et de potasse.

NOUVELLE SYNTHÈSE DU PHÉNOL;

PAR M. BERTHELOT.

Dans la pensée d'expliquer les propriétés singulières du phénol, $C^{12}H^6O^2$, par celle de l'acétylène, générateur fondamental de la benzine, $C^{12}H^6$, j'ai cherché à transformer l'acétylène, C^4H^2, en un alcool correspondant, $C^4H^2O^2$. A cette fin, je me suis servi à dessein du procédé à l'aide duquel MM. Wurtz, Dusart et Kekulé ont changé la benzine en phénol.

J'ai combiné d'abord l'acétylène avec l'acide sulfurique fumant, ce qui a formé l'acide acétylénosulfurique, fort distinct de l'acide acétylsulfurique que j'avais obtenu précédemment au moyen de l'acide sulfurique ordinaire; car l'acide acétylsulfurique est décomposé lentement par un excès d'eau en alcool acétylique et acide sulfurique, tandis que le nouvel acide résiste à l'action de l'eau bouillante. C'est la même différence qui existe entre l'acide éthylsulfurique et l'acide éthylénosulfurique (iséthionique).

Dans la réaction de l'acétylène sur les acides sulfuriques fumant et monohydraté, il ne se forme pas trace de benzine libre, bien que cette réaction, avec l'acide monohydraté surtout, engendre des polymères goudronneux.

J'ai préparé l'acétylénosulfate de potasse, sel difficilement cristallisable et soluble dans l'alcool ordinaire; puis j'ai

décomposé ce sel par la potasse en fusion. J'ai obtenu ainsi, non l'alcool cherché, $C^4H^2O^2$, mais le phénol lui-même, $C^{12}H^6O^2$, en proportion considérable.

La formation du phénol s'explique par une condensation moléculaire, analogue à celle qui transforme l'acétylène en benzine. En effet

l'acide benzinosulfurique.....	$C^{12}H^6S^2O^6$
et l'acide acétylénosulfurique..	$C^4H^2S^2O^6 + nH^2O^2$

ne peuvent différer que par la proportion d'acide sulfurique combiné, puisque la benzine résulte de l'union de 3 molécules d'acétylène. Sous l'influence de l'hydrate de potasse, l'excès d'acide est éliminé et l'acétylène se condense, au moment même où il s'oxyde [1],

$$3C^4H^2 + O^2 = C^{12}H^6O^2,$$

en vertu d'un mécanisme analogue à celui qui change la benzine en phénol :

$$C^{12}H^6 + O^2 = C^{12}H^6O^2.$$

Les caractères du phénol sont une conséquence de sa génération par l'acétylène, comme le montrent les formules suivantes :

	Acétylène.....	$C^4H^2(-)(-)$	
Hydr. d'éthylène.	$C^4H^2(H^2)(H^2)$	Alcool.	$C^4H^2(H^2)(H^2O^2)$
Benzine.....	$C^4H^2(C^4H^2)(C^4H^2)$	Phénol.	$C^4H^2(C^4H^2)C^4H^2O^2)$

On conçoit qu'un alcool dérivé de C^4H^2 et H^2O^2 doive offrir des propriétés fort différentes d'un alcool proprement dit, dérivé de C^2H^4 et H^2O^2. Je reviendrai sur cette théorie.

---

[1] On pourrait supposer encore que la condensation a lieu dans l'acte de la combinaison avec l'acide sulfurique, c'est-à-dire avec formation d'acide benzinosulfurique : je reviendrai tout à l'heure sur cette discussion.

ACTION DE L'HYDRATE DE POTASSE SUR LES DÉRIVÉS SULFURIQUES DES CARBURES D'HYDROGÈNE;

PAR M. BERTHELOT.

J'ai étudié l'action de la potasse fondante sur les dérivés sulfuriques des carbures de la série grasse : j'entends par là les dérivés que l'eau ou les alcalis ne décomposent pas à 100 degrés.

1. Le sel de soude de l'acide hydréthylosulfurique [1], $C^4H^6S^2O^6$, est décomposé très-nettement, avec formation d'éthylène pur et de sulfite alcalin :

$$C^4H^5NaS^2O^6 + KHO^2 = C^4H^4 + H^2O^2 + S^2KNaO^6.$$

Si la potasse n'est pas en quantité suffisante, il se forme des dérivés éthylsulfurés.

2. Le forménosulfate de soude, $C^2H^3NaS^2O^6$, aurait dû, par analogie, fournir du méthylène, C^2H^2; mais en présence d'un excès de potasse, il fournit seulement de l'hydrogène, du carbonate et du sulfite :

$$C^2H^3NaS^2O^6 + 3KHO^2 = C^2K^2O^6 + S^2KNaO^6 + 3H^2.$$

Si l'on diminue la quantité de potasse, on voit apparaître une vapeur méthylsulfurée, très-volatile, offrant tous les caractères du mercaptan méthylique, $C^2H^4S^2$:

$$\begin{aligned} &2C^2H^3NaS^2O^6 + 2KHO^2 \\ &\quad = C^2K^2O^6 + S^2Na^2O^6 + 2H^2O^2 + C^2H^4S^2, \end{aligned}$$

sans qu'aucunes proportions relatives permettent d'obtenir la moindre trace de méthylène.

J'ai fait beaucoup d'essais pour préparer le méthylène. Mais il n'apparaît ni dans les distillations sèches, ni dans

---

[1] Syn. Acide éthylsulfureux. Préparé avec l'éther iodhydrique et le sulfite de soude (réaction de Strecker).

les actions pyrogénées, ni dans les décompositions de l'éther méthylchlorhydrique, ni dans la réaction de l'acide sulfurique sur l'alcool méthylique; il ne se forme point davantage dans l'électrolyse des malonates, réaction qui devrait le fournir à la température ordinaire. Je pense que l'on ne doit guère conserver d'espérance relativement à son existence.

3. Le sel de soude de l'acide hydréthylosulfurique, $C^4H^6.2S^2O^6$ (1), donne naissance à l'acétylène :

$$C^4H^4Na^2.2S^2O^6 + 2KHO^2 = C^4H^2 + 2H^2O^2 + 2S^2KNaO^6;$$

mais l'acétylène est mêlé avec une grande quantité d'hydrogène libre, produit par une oxydation plus profonde qui engendre un carbonate; une trace de phénol prend naissance simultanément, en vertu de réactions secondaires pareilles à celles qu'éprouvent les acétylénosulfates (*voir* plus loin).

4. Le sel de potasse de l'acide éthylénosulfurique (2), $C^4H^4(H^2O^2)S^2O^6$, fournit aussi de l'acétylène et du sulfate :

$$C^4H^5KO^2.S^2O^6 + KHO^2 = C^4H^2 + 2H^2O^2 + S^2K^2O^6.$$

L'acétylène est également mêlé avec une grande quantité d'hydrogène, et il se forme une trace de phénol.

5. Les sels de l'acide acétylénosulfurique,

$$C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2)S^2O^6 \ (?),$$

devraient, par analogie, fournir du charbon :

$$C^4H^5KO^4.S^2O^6 + KHO^2 = C^4 + 3H^2O^2 + S^2K^2O^6.$$

On obtient, en effet, une matière charbonneuse; mais il se

---

(1) Préparé au moyen du bromure d'éthylène et du sulfite de soude par la réaction de Strecker.

(2) Syn. Acide iséthionique. Préparé avec l'éthylène pur et l'acide sulfurique fumant.

produit en même temps de l'hydrogène, un carbonate, du phénol en proportion notable :

$$4\,(C^4H^5KO^4.S^2O^6 + 2KHO^2)$$
$$= C^{12}H^6O^2 + 2C^2K^2O^6 + 9H^2O^2 + 2H^2 + 4S^2K^2O^6,$$

et même de la benzine :

$$4(C^4H^5KO^4.S^2O^6 + 2KHO^2)$$
$$= C^{12}H^6 + 2C^2K^2O^6 + 10H^2O^2 + H^2 + 4S^2K^2O^6.$$

Les formations de phénol et de benzine qui viennent d'être signalées semblent corrélatives avec les condensations moléculaires que l'élément carbone éprouve toutes les fois qu'il est mis à nu; car elles s'accomplissent *au moment de la réaction de l'hydrate de potasse;* elles ne dérivent pas d'une métamorphose préalable de l'acétylène en acide benzinosulfurique, opérée au moment de son absorption par l'acide sulfurique fumant.

Pour m'en assurer, j'ai eu recours à la régénération des carbures par le moyen de l'acide iodhydrique.

En effet, les benzinosulfates, chauffés avec cet agent à 280 degrés, reproduisent, suivant les proportions d'hydracide, soit de la benzine, $C^{12}H^6$:

$$C^{12}H^6S^2O^6 + 4H^2 = C^{12}H^6 + H^2S^2 + 3H^2O^2;$$

soit de l'hydrure d'hexylène, $C^{12}H^{14}$. La production simultanée de l'hydrogène sulfuré semble faciliter cette dernière formation.

Au contraire, l'acétylénosulfate de baryte, employé dans les expériences précédentes, n'a pas fourni la moindre trace de benzine ou d'hydrure d'hexylène, sous l'influence hydrogénante de l'acide iodhydrique à 280 degrés.

6. Les réactions que l'hydrate de potasse exerce sur les dérivés sulfuriques des carbures d'hydrogène, quels qu'ils soient, peuvent être résumées de la manière suivante par une équation type :

1° Etant donné un acide $C^{2m}H^{2p}(S^2O^6)^n$, n-basique, cet acide, traité par la potasse fondante, tend à engendrer un carbure $C^{2m}H^{2p-2n}$:

$$C^{2m}H^{2p}(S^2O^6)^n + 2nKHO^2 = C^{2m}H^{2p-2n} + 2nH^2O^2 + nS^2K^2O^6;$$

2° Étant donné un acide moins saturé d'acide sulfurique et renfermant les éléments de l'eau, $C^{2m}H^{2p}(H^2O^2)^q(S^2O^6)^n$, acide n-basique, non décomposable par l'eau ou la potasse étendue à 100 degrés, ledit acide tend aussi à engendrer un carbure, $C^{2m}H^{2p-2n}$, sous l'influence de la potasse fondante.

En d'autres termes, celle-ci, en même temps qu'elle sépare les éléments sulfuriques, nS^2O^6, sépare aussi un nombre égal d'équivalents d'hydrogène, nH^2. C'est donc là une nouvelle méthode pour transformer le carbure primitif, générateur des acides conjugués, en carbures moins hydrogénés ; par exemple, C^4H^6 en C^4H^4 et C^4H^2.

Cette réaction peut être rapprochée de la séparation simultanée des éléments carboniques, $2C^2O^4$ et de l'hydrogène, H^2, pendant l'électrolyse des acides organiques :

Acide hydréthylosulfurique.....	$C^4H^6.S^2O^6 - S^2O^6 - H^2 = C^4H^4$,
Acide succinique.....	$C^4H^6.2C^2O^4 - 2C^2O^4 - H^2 = C^4H^4$.

Sans poursuivre plus loin ce parallélisme, comparons maintenant l'équation type qui vient d'être posée avec les faits observés. La réaction, avons-nous dit, tend à engendrer un carbure, $C^{2m}H^{2p-2n}$: ce carbure se produit réellement, s'il est stable dans les conditions de l'expérience (éthylène, acétylène, etc.) ; sinon, ses éléments éprouvent diverses réactions secondaires.

Tantôt ils fixent les éléments de l'eau : c'est ainsi que les dérivés sulfuriques de la benzine et des carbures aromatiques engendrent les phénols (Dusart, Kekulé, Wurtz) : $C^{12}H^6S^2O^6$ produisant $C^{12}H^4 + H^2O^2$, qui demeurent réunis.

Tantôt les éléments du carbure s'oxydent en partie aux dépens de l'hydrate alcalin, avec formation d'acide carbonique et d'hydrogène : cet hydrogène, se portant sur une autre partie, donne naissance à des produits de réduction, tels que les dérivés sulfurés (mercaptan méthylique avec les forménosulfates), ou bien encore certains dérivés polymériques (phénol et benzine avec les acétylénosulfates).

NOUVELLE SYNTHÈSE DE L'ACIDE ACÉTIQUE PAR L'ACÉTYLÈNE;

PAR M. BERTHELOT.

Pour transformer l'acétylène, c'est-à-dire le carbone et l'hydrogène en acide acétique, il suffit de changer ce carbure en éthylène par hydrogénation, puis l'éthylène en alcool par hydratation, enfin l'alcool en acide acétique par oxydation :

$$C^4H^2 + H^2 = C^4H^4; \quad C^4H^4 + H^2O^2 = C^4H^6O^2;$$

$$C^4H^6O^2 + O^4 = C^4H^4O^4 + H^2O^2;$$

L'acétylène, C^4H^2, devient ainsi..... $C^4H^2(H^2)(O^4)$.

J'ai découvert divers procédés qui permettent d'arriver au but plus rapidement : l'un repose sur la réaction de l'oxygène libre et de l'acétylène, en présence d'un alcali; un autre sur l'emploi de l'acide chromique; un troisième sur la substitution de l'oxygène au chlore. Aujourd'hui j'exposerai seulement le dernier procédé.

Il suffit de chauffer le protochlorure d'acétylène, soit avec la potasse aqueuse vers 230 degrés, soit avec la potasse alcoolique à 100 degrés (pendant dix heures), pour former une grande quantité d'acide acétique :

$$C^4H^2Cl^2 + 3KHO^2 = C^4H^3KO^4 + 2KCl + H^2O^2,$$

c'est-à-dire

$$C^4H^2Cl^2 + 2H^2O^2 - 2HCl = C^4H^2O^2, H^2O^2 = C^4H^4O^4.$$

Le perchlorure d'acétylène et la potasse alcoolique à 100 degrés fournissent une certaine proportion d'acide glycolique :

$$C^4H^2Cl^4 + 5KHO^2 = C^4H^3KO^6 + 4KCl + 2H^2O^2,$$

c'est-à-dire

$$C^4H^2Cl^4 + 3H^2O^2 - 4HCl = C^4H^2O^4, H^2O^2 = C^4H^4O^6.$$

Avec la potasse aqueuse à 230 degrés, on obtient de l'acide oxalique, $C^4H^2O^8$, c'est-à-dire le produit de la décomposition de l'acide glycolique.

C'est ici le lieu de rappeler mes anciennes expériences et celles de M. Geuther sur la transformation du chlorure d'éthylène perchloré, C^4Cl^6, en acide oxalique : C^4O^6, H^2O^2 par la potasse alcoolique ou aqueuse :

C^4Cl^6	fournit	C^4O^6, H^2O^2	ou	$C^4H^2O^8$,
$C^4H^2Cl^4$	»	$C^4H^2O^4, H^2O^2$	ou	$C^4H^4O^6$,
$C^4H^2Cl^2$	»	$C^4H^2O^2, H^2O^2$	ou	$C^4H^4O^4$.

D'après la théorie, les composés chlorés ci-dessus, étant comparables aux éthers chlorhydriques, devraient fournir des alcools polyatomiques (ou leurs éthers et dérivés éthyliques); mais l'influence de la potasse, dans les conditions décrites, détermine la formation des acides qui diffèrent de ces alcools par les éléments de l'eau, parce que ces acides sont plus stables et formés avec un plus grand dégagement de chaleur.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE

PUBLIÉS A L'ÉTRANGER,

PAR M. WURTZ.

Sur l'éthylate de sodium et de potassium; par M. J.-A. Wanklyn [1].

On sait que l'action du sodium sur l'alcool, d'abord très-vive, se ralentit sensiblement bien avant que 1 équivalent de sodium se soit dissous dans 1 équivalent d'alcool. Les cristaux qui se forment par le refroidissement de la liqueur sont généralement considérés comme de l'éthylate de sodium, $C^2H^5.ONa$. Il résulte des expériences de M. Wanklyn qu'ils sont, en réalité, une combinaison de 1 molécule d'éthylate avec 3 molécules d'alcool. Cette combinaison supporte une température de 108 degrés sans perdre de l'alcool. A 100 degrés les cristaux sont complétement fondus. A l'abri de l'air, ils se maintiennent incolores; dans le cas contraire ils se colorent en brun. Ils sont insolubles dans l'éther, plus solubles dans un mélange d'éther acétique et d'éther. Il ne perdent complétement l'alcool combiné qu'à une température très-supérieure à 140 degrés, et qui peut atteindre 200 et même 275 degrés sans que l'éthylate se décompose. L'éthylate de sodium pur est une poudre amorphe, non fusible, très-légère, car elle surnage l'éther.

Avec l'acétate ou le valérate d'éthyle, l'éthylate de sodium donne une réaction intéressante. D'abord il y a combinaison, puis, entre 100 et 200 degrés, un dégagement abondant d'alcool :

$$\underbrace{C^2H^4Na.OH}_{\text{Éthylate de sodium.}} + \underbrace{C^2H^5.O.C^2H^3O}_{\text{Acétate d'éthyle.}} = \underbrace{C^2H^4\overset{\prime\prime\prime}{N}a.O.C^2H^3O}_{\text{Nouvelle combinaison.}} + \underbrace{C^2H^6O.}_{\text{Alcool.}}$$

[1] *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CL, p. 200 (nouvelle série, t. LXXIV); mai 1869.

La combinaison sodique, formée dans cette réaction, est isomérique avec le butyrate de sodium. Celle qu'on obtient en faisant réagir le valérate d'éthyle sur l'éthylate de sodium est isomérique avec l'œnanthylate de sodium. Ces nouveaux corps font l'objet de la Note suivante.

Le potassium, qui réagit sur l'alcool avec une énergie extrême, forme, et s'y dissolvant, une combinaison d'éthylate de potassium et d'alcool, qui perd l'alcool vers 200 degrés.

Sur une nouvelle série de combinaisons organométalliques; par M. J.-A. Wanklyn (1).

La réaction de l'acétate d'éthyle sur l'éthylate de sodium, décrite dans la Note précédente, justifie une conclusion inattendue, concernant la nature de l'éthylate de sodium. Ce composé se comporte comme l'hydrate d'un nouveau radical organométallique, l'éthylène-sodium,

$$\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{Na}}(\mathrm{C^2H^4})'' = (\mathrm{NaC^2H^4})'.$$

Voici quelques-unes de ses combinaisons :

$$\left.\begin{matrix}(\mathrm{NaC^2H^4})'\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O},$$ hydrate d'éthylène-sodium (éthylate de sodium).

$$\left.\begin{matrix}(\mathrm{NaC^2H^4})'\\ \mathrm{C^2H^3O}\end{matrix}\right\}\mathrm{O},$$ acétate d'éthylène-sodium.

$$\left.\begin{matrix}(\mathrm{NaC^2H^4})'\\ \mathrm{C^5H^9O}\end{matrix}\right\}\mathrm{O},$$ valérate d'éthylène-sodium.

$$\left.\begin{matrix}(\mathrm{NaC^5H^{10}})'\\ \mathrm{C^5H^9O}\end{matrix}\right\}\mathrm{O},$$ valérate d'amylène-sodium.

On obtient ces sels de l'éthylène-sodium en chauffant l'hydrate (éthylate de sodium) avec les éthers correspondants. La réaction caractéristique de ces combinaisons organométalliques est de donner de l'alcool, lorsqu'on les traite par l'eau :

$$\left.\begin{matrix}(\mathrm{NaC^2H^4})\\ \mathrm{C^2H^3O}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} + \mathrm{H^2O} = \left.\begin{matrix}\mathrm{Na}\\ \mathrm{C^2H^3O}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} + \mathrm{C^2H^6O}.$$

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CL, p. 206 (nouvelle série, t. LXXIV); mai 1869.

L'auteur pense que, dans la nouvelle combinaison, le sodium se trouve dans un état « moins condensé » que dans les sels de sodium ordinaires, et que 2 molécules de la nouvelle combinaison interviennent dans la réaction précédente :

$$2\left.\begin{matrix}(NaC^2H^4)\\ C^2H^3O\end{matrix}\right\}O + 2H^2O = \underbrace{\left.\begin{matrix}Na^2\\ (C^2H^3O)^2\end{matrix}\right\}}_{\text{Acétate de sodium.}}O^2 + 2C^2H^6O.$$

La densité si faible de l'hydrate d'éthylène-sodium lui paraît militer en faveur de cette manière de voir, qui consisterait à doubler la formule de l'acétate de sodium. M. A. Wanklyn ajoute que le sodium peut être envisagé comme un élément triatomique, appartenant à la famille de l'azote. Il cite les exemples suivants de combinaisons, dans lesquelles le sodium joue, d'après lui, le rôle d'un élément triatomique :

$$\underbrace{\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{Na}\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\ C^2H^5\end{matrix}\right.\\ |\\ ZnC^2H^5\end{matrix}}_{\text{Combinaison de sodium-éthyle et de zinc-éthyle.}} \qquad \underbrace{\overset{\prime\prime\prime}{Na}(C^2H^3O)^3}_{\text{Triacétyle-sodium.}} \qquad \underbrace{\overset{\prime\prime\prime}{Na}\left\{\begin{matrix}C^2H^4\\ OH\end{matrix}\right.}_{\text{Hydrate d'éthylène-sodium.}} \qquad \underbrace{\overset{\prime\prime\prime}{Na}\left\{\begin{matrix}C^2H^4\\ C^2H^3O^2\end{matrix}\right.}_{\text{Acétate d'éthylène-sodium.}}$$

Quant aux sels de sodium ordinaires, ils possèdent, d'après lui, une composition plus compliquée. Ainsi le chlorure de sodium aurait pour formule

$$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{Na}\\ |\\ \overset{\prime\prime\prime}{Na}\end{matrix}\right\}Cl^2.$$

Sur les dérivés du propane (hydrure de propyle); par M. C. Schorlemmer [1].

Dans cette Note l'auteur indique une méthode propre à convertir les alcools secondaires en alcools primaires : elle consiste à

---

[1] *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CL, p. 209 (nouvelle série, t. LXXIV); mai 1869.

convertir des iodures secondaires en carbures d'hydrogène, en les traitant par le zinc et l'acide chlorhydrique, et à transformer ensuite les carbures d'hydrogène ainsi formés, en chlorures primaires, par l'action directe du chlore. En employant cette méthode, l'auteur a converti l'iodure d'isopropyle en hydrure de propyle et celui-ci en chlorure de propyle, lequel a été transformé en alcool propylique primaire.

Pour préparer du propane (hydrure de propyle) pur, on introduit dans un ballon, muni d'un tube de dégagement, de l'iodure d'isopropyle, de la tournure de zinc et de l'acide chlorhydrique étendu. Le dégagement de gaz est lent et régulier. Il est nécessaire de refroidir le ballon, car le contenu venant à s'échauffer on obtiendrait un gaz mêlé de vapeurs d'iodure d'isopropyle. Même celui qui se dégage à froid en renferme, et il est nécessaire de le laver successivement avec de l'acide sulfurique fumant, avec un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique, et enfin avec de la potasse caustique. On le recueille dans une cloche remplie d'eau saturée de sel marin, cloche dans laquelle on dirige alternativement l'hydrure de propyle et le chlore. A la lumière diffuse la réaction s'accomplit ; la surface de l'eau salée se recouvre d'une couche oléagineuse, et la cloche se remplit peu à peu de gaz qui renferment les combinaisons chlorées les plus volatiles, principalement du chlorure de propyle. Pour condenser ce dernier, on a dirigé les gaz dans un tube en U entouré d'un mélange refrigérant. On a ensuite rassemblé la couche oléagineuse, on l'a décantée et on l'a soumise à la distillation fractionnée. On n'a pu en séparer qu'une quantité relativement peu considérable de chlorure de propyle, C^3H^7Cl, bouillant de 42 à 46 degrés. Pour démontrer que c'était là le chlorure de l'alcool propylique primaire, on l'a converti, d'abord en acétate, puis en alcool. Pour cela on l'a chauffé, pendant quelques heures, à 200 degrés, dans des tubes scellés, avec de l'acétate de potasse et de l'acide acétique. On a obtenu ainsi de l'acétate de propyle qui n'a pas été isolé, mais qu'on a converti en alcool par la potasse aqueuse. Le liquide alcoolique, séparé par distillation, a été saturé par le carbonate de potasse.

La couche qui s'est séparée a été desséchée d'abord sur le carbonate de potasse, puis sur la baryte caustique. Ce produit n'était

pas de l'alcool propylique pur. Il a commencé à bouillir à 80 degrés. Le point d'ébullition s'est élevé lentement à 96 degrés. Par quelques distillations fractionnées on a pu le séparer en deux portions inégales, la plus petite passait de 80 à 85 degrés, la plus grande au-dessus de 90 degrés. Ce qui a passé entre 92 et 96 degrés présentait la composition de l'alcool propylique, C^3H^8O. Le corps passant de 80 à 84 degrés paraît être un composé analogue à l'acétal; sa formule probable est

$$C^5H^{12}O^2.$$

L'action du chlore sur l'hydrure de propyle donne naissance à des produits chlorés supérieurs, parmi lesquels l'auteur en a isolé un qui bouillait entre 94 et 99 degrés. Par sa composition et ses propriétés, ce corps s'est montré identique avec le chlorure de propylène dont la constitution est exprimée par la formule

$$CH^3 - CHCl - CH^2Cl.$$

La formation de ce corps, avec l'hydrure de propyle, par un procédé de substitution direct, est un fait remarquable, si on le rapproche de cet autre fait, que l'hydrure d'éthyle (éthane) donne, dans ces circonstances, du chlorure d'éthylidène, $CH^3.CHCl^2$.

Sur la combinaison sulfurée correspondante à l'urée; par M. J.-E. Reynolds (1).

Quelques chimistes paraissent avoir adopté l'opinion que le sulfocyanate d'ammonium est identique avec l'urée sulfurée. L'auteur prouve qu'il n'en est rien, et qu'il existe entre ce sel et l'urée sulfurée la même relation qu'entre le cyanate d'ammonium et l'urée :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} CAz \\ AzH^4 \end{matrix}\right\} S \ (2)}_{\text{Sulfocyanate d'ammonium.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} (CS)'' \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2.}_{\text{Urée sulfurée.}}$$

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CL, p. 224 (nouvelle série, t. LXXIV); mai 1869.

(2) Ou $\left.\begin{matrix} (CS)'' \\ AzH^4 \end{matrix}\right\} Az.$

Pour convertir le sulfocyanate d'ammonium en urée sulfurée on opère comme il suit. On introduit dans un ballon 500 grammes de sulfocyanate d'ammonium *bien sec*, et l'on chauffe au bain d'huile à 170 degrés. Le sel fond à 159 degrés (et non à 147°), et éprouve une transformation métamérique lorsqu'on le maintient fondu à 170 degrés, en même temps qu'il se produit une petite quantité de sulfure d'ammonium et à peine une trace de sulfure de carbone. Au bout de deux heures on laisse refroidir, et lorsque la température est descendue à 100 degrés, on traite la masse par son poids d'eau à 80 degrés. Tout se dissout, à part quelques flocons noirs qu'on sépare par un filtre en coton. Au bout de quelques heures la liqueur laisse déposer de longs cristaux soyeux que l'on débarrasse de l'eau mère et qu'on fait cristalliser de nouveau dans une petite quantité d'eau bouillante. La nouvelle urée se dépose de cette solution en belles aiguilles, qu'on purifie par de nouvelles cristallisations. L'analyse de ce corps a été faite avec du chromate de plomb, dans un tube très-long dont la partie antérieure a été garnie d'un cylindre poreux de cuivre métallique. On s'est procuré ce dernier en enroulant, sous forme de cylindre, une toile métallique en cuivre, chauffant à l'air et réduisant ensuite par un courant d'hydrogène. Les nombres obtenus à l'analyse répondent exactement à la formule donnée plus haut.

L'urée sulfurée se présente soit en longs cristaux minces, soit en prismes courts et épais ; les uns et les autres appartenant au système orthorhombique. Ces cristaux se maintiennent à l'air, pourvu qu'il ne soit pas trop humide. Ils sont très-solubles dans l'eau et dans l'alcool, peu solubles dans l'éther. La solution aqueuse mousse un peu lorsqu'on l'agite. Elle est neutre et possède une saveur légèrement amère. Lorsqu'on la chauffe à 140 degrés, en vase clos, on obtient de nouveau du sulfocyanure d'ammonium, ce qu'on reconnaît à la coloration rouge intense que prend la liqueur par l'addition d'un sel ferrique.

Chauffée, pendant plusieurs heures, à 100 degrés avec de la potasse, l'urée sulfurée donne de l'ammoniaque, du sulfhydrate de potassium, du carbonate et un peu de sulfocyanate de potassium. La réaction principale qui se produit dans cette circonstance peut être exprimée par l'équation suivante :

$$(CS)''H^4Az^2 + 2H^2O = 2AzH^3 + CO^2 + H^2S.$$

L'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique font éprouver à l'urée sulfurée un dédoublement analogue.

Lorsqu'on fait bouillir l'urée sulfurée avec de l'acide nitrique étendu, le soufre est oxydé avec formation d'acide sulfurique. Par l'action des nitrites et des hypochlorites, il se dégage de l'azote. Il se forme de même de l'acide sulfurique, et il se dégage de l'azote lorsqu'on chauffe la nouvelle urée avec du permanganate de potasse.

L'urée sulfurée fond à 149 degrés. Chauffée sur la lame de platine, elle fond et se volatilise ensuite sans laisser de résidu. Chauffée dans un tube, elle se boursoufle et dégage du sulfure d'ammonium, du sulfure de carbone et de l'ammoniaque. Le contenu du tube noircit rapidement, et, lorsqu'on chauffe plus fort, il distille une huile jaune, et il reste une masse blanche qui ressemble beaucoup à l'hydromellon de M. Liebig.

Lorsqu'on ajoute, à une solution aqueuse et presque saturée d'urée sulfurée, un excès d'acide nitrique incolore, d'une densité de 1,25, en ayant soin d'éviter une élévation de la température, on obtient un nitrate bien cristallisé, dont la composition répond à la formule

$$(CS)''H^4Az^2.HAzO^3.$$

Jusqu'ici l'auteur n'a pas réussi à préparer un chlorhydrate et un oxalate. En ajoutant à une solution aqueuse saturée d'urée sulfurée, par petites portions, une solution presque neutre de chlorure d'or, jusqu'à ce que la liqueur ne se décolore plus *rapidement*, et qu'on évapore lentement la liqueur, on obtient de beaux cristaux nacrés, qu'on purifie par une nouvelle cristallisation. Ils appartiennent au type clinorhombique. Leur composition est exprimée par la formule

$$\left.\begin{array}{r}(CS)''H^4Az^2\\(CS)''H^4Az^2\\\dot{Cl}\end{array}\right\}Au.$$

L'auteur décrit plusieurs combinaisons platiniques de la nouvelle urée. L'une d'elles est caractéristique.

Lorsqu'on ajoute une solution de chlorure platinique, aussi peu acide que possible, à une solution d'urée sulfurée, en léger

excès, il se forme un précipité volumineux, rouge, cristallin. Sous le microscope, ces cristaux apparaissent comme de longs prismes penniformes. Le précipité doit être lavé rapidement à l'eau et à l'alcool, comprimé entre des feuilles de papier, puis séché à 80 degrés. Il se décompose lorsqu'on le conserve à l'état humide. Sa composition est exprimée par la formule

$$\left.\begin{array}{r}(CS)''H^4Az^2\\(CS)''H^4Az^2\\Cl\\Cl\end{array}\right\}\overset{IV}{Pt},HCl.$$

Si, au contraire, on ajoute une solution d'urée sulfurée à une solution acide de perchlorure de platine, il se sépare, au bout de quelque temps, un précipité d'un brun sale dont la composition paraît exprimée par la formule

$$(CS)''H^4Az^2.Cl^3Pt\,(?).$$

L'auteur décrit encore une combinaison d'urée sulfurée et d'oxyde d'argent :

$$2(CS)''H^4Az^2.Ag^2O + 4H^2O.$$

Il l'obtient en mélangeant à chaud une solution acide de nitrate d'argent avec une solution d'urée sulfurée. Par le refroidissement la combinaison se dépose en aiguilles soyeuses, qu'on purifie en les faisant dissoudre dans l'eau renfermant de l'acide nitrique libre. Chauffée dans un tube, cette combinaison se décompose avec une légère explosion, et avec formation de sulfure d'argent et d'un précipité cristallin. Ce fait a suggéré à l'auteur l'idée de transformer l'urée sulfurée en urée ordinaire, par la réaction de l'oxyde d'argent et selon l'équation

$$\left.\begin{array}{r}(CS)''\\H^2\\H^2\end{array}\right\}Az^2 + Ag^2O = \left.\begin{array}{r}(CO)''\\H^2\\H^2\end{array}\right\}Az^2 + Ag^2S.$$

Cette transformation s'accomplit, en effet, lorsqu'on fait bouillir pendant une demi-heure une solution d'urée sulfurée avec de l'oxyde d'argent.

Enfin, en ajoutant une solution un peu étendue d'urée sul-

furée à une solution presque neutre de nitrate mercurique (la liqueur d'essai de M. Liebig pour le dosage de l'urée), l'auteur a vu se séparer de la solution, au bout de quelque temps, un corps cristallin dont la composition est représentée approximativement par la formule

$$2(CS)''H^4Az^2.3Hg''O.3H^2O.$$

Sur l'urée hydroxylique; par MM. W.-F.-C. Dresler et R. Stein (1).

Par l'action de l'hydroxylamine sur l'acide cyanique il se forme un corps $Az^2CH^4O^2$ que l'on doit considérer comme de l'urée dans laquelle 1 atome d'hydrogène est remplacé par le groupe hydroxyle OH. Pour le préparer, les auteurs ont opéré de la manière suivante.

1. Des quantités équivalentes de sulfate d'hydroxylamine et de cyanate de potassium ont été dissoutes séparément dans une quantité d'eau aussi petite que possible, et les solutions, refroidies à zéro, ont été mélangées par petites portions, de manière à éviter une élévation de température. De l'alcool ayant été ajouté, il s'est formé un précipité de sulfate de potassium qui a été séparé par le filtre. L'éther, ajouté à la liqueur alcoolique, a déterminé la séparation d'une couche sirupeuse qui a été reprise par l'alcool absolu, et précipitée de nouveau par l'éther. Ce traitement a été répété plusieurs fois jusqu'à ce que l'addition de l'éther à la liqueur alcoolique déterminât un trouble avec formation subséquente de cristaux. Alors toutes les liqueurs éthérées ont été réunies et additionnées d'une nouvelle quantité d'éther. Il s'est déposé une poudre cristalline. L'eau mère éthérée ayant été réduite par l'évaporation à un petit volume, il s'est déposé, par le refroidissement, une poudre cristalline grisâtre, qui a été lavée avec une petite quantité d'alcool absolu, puis purifiée par cristallisation dans l'alcool. La nouvelle urée a cristallisé par le refroidissement en petites rosettes. L'eau mère en a donné davantage. Les cristaux étaient de l'hydroxylurée sensiblement pure.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CL, p. 242 (nouvelle série, t. LXXIV); mai 1869.

2. La méthode précédemment décrite n'a fourni qu'une quantité relativement peu considérable de la nouvelle urée. En employant le nitrate d'hydroxylamine on en obtient davantage. Pour préparer ce sel on décompose le sulfate par le nitrate de baryum; on évapore la solution filtrée, d'abord au bain-marie, puis à une basse température; on dissout ensuite le résidu sirupeux dans deux à trois fois son poids d'alcool absolu; on refroidit à — 10 ou — 15 degrés, et on y ajoute, par petites portions, la solution de cyanate de potassium. Dès que, par ces additions successives, la température s'est élevée à + 5 ou + 10 degrés, on refroidit de nouveau à — 10 degrés, et l'on réussit ainsi à faire le mélange des deux sels, sans qu'il en résulte un dégagement appréciable de gaz ou d'ammoniaque. On prélève alors, sur la liqueur alcoolique séparée du salpêtre, un échantillon que l'on précipite par l'éther. Dans le cas où il se séparerait un liquide sirupeux on ajouterait, à la masse du liquide alcoolique, une quantité d'alcool absolu suffisante pour que l'addition de l'éther déterminât la formation d'un précipité cristallin; ce précipité est du salpêtre. On ajoute alors une plus grande quantité d'éther (1 $\frac{1}{2}$ le volume de la solution alcoolique), on filtre, et on évapore la solution à une douce chaleur, de manière à la réduire à un petit volume. L'hydroxylurée cristallise par le refroidissement; on la purifie par cristallisation dans l'alcool. Une condition de succès dans cette opération, c'est de filtrer rapidement la liqueur éthérée et de l'évaporer aussitôt.

L'hydroxylurée est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool chaud, moins soluble dans l'alcool froid. Par le refroidissement de la solution alcoolique chaude on l'obtient en petites aiguilles ou en rosettes, par l'addition de l'éther à la solution alcoolique froide, en paillettes microscopiques rhomboïdales tronquées sur les angles obtus. Les solutions sont neutres au papier.

L'hydroxylurée fond à 128 degrés (Stein), à 130 degrés (Dresler). Lorsqu'on la maintient en fusion, elle se décompose avec un dégagement de gaz qui finit par devenir tumultueux. Parmi les gaz dégagés, on reconnaît l'acide carbonique et l'ammoniaque. La masse qui reste après le départ des gaz consiste principalement en urée, mélangée avec quelques autres substances en petite

quantité. A une plus haute température, l'urée elle-même se décompose en acide cyanurique et en ammoniaque.

On peut se rendre compte de la formation de l'urée par l'action de la chaleur sur l'hydroxylurée, en admettant que cette dernière se décompose en hydroxylamine et en acide cyanique, et que l'hydroxylamine se dédoublant elle-même en azote, eau et ammoniaque, cette dernière s'unit à l'acide cyanique.

L'hydroxylurée est décomposée par la potasse bouillante avec dégagement d'ammoniaque, par l'acide nitrique monohydraté avec un fort dégagement de gaz. Les solutions montrent les réactions réductrices qu'effectue l'hydroxylamine elle-même. Le nitrate d'argent ne les réduit pas immédiatement ; mais, au bout de peu de temps, il se dépose de l'argent métallique et, lorsqu'on chauffe, il se forme un miroir métallique. L'addition d'ammoniaque détermine immédiatement la réduction.

L'oxyde mercurique est réduit en mercure métallique par l'ébullition avec une solution d'hydroxylurée. Le bichromate de potassium est réduit facilement, surtout en présence de l'acide sulfurique. Une solution d'hydroxylurée, mêlée de sulfate de cuivre et d'une petite quantité de potasse, laisse déposer de l'oxyde cuivreux. La solution d'hydroxylurée est colorée en bleu-violet par le perchlorure de fer. La coloration disparaît bientôt dans la solution aqueuse, rapidement par l'ébullition; elle se maintient en solution alcoolique et passe au noir par un excès de chlorure ferrique; elle est vert foncé dans des solutions très-étendues.

L'auteur n'a pas réussi à obtenir jusqu'à présent des sels de l'hydroxylurée.

Indépendamment de l'hydroxylurée, il se forme, dans la réaction de l'hydroxylamine sur l'acide cyanique, d'autres produits parmi lesquels l'auteur signale un corps solide, cristallisable en prismes, et dont la composition répond à la formule

$$C^2H^5Az^3O^3.$$

La formation de ce corps est analogue à celle du biuret, et peut être interprétée à l'aide de l'équation suivante :

$$\underbrace{2CH^4Az^2O^2}_{\text{Hydroxylurée.}} - AzH^3O = \underbrace{C^2H^5Az^3O^3}_{\text{Hydroxylbiuret.}}.$$

L'hydroxylbiuret est soluble dans l'eau, surtout dans l'eau chaude; il se dissout dans l'alcool aqueux, difficilement dans l'alcool absolu. L'éther le précipite de sa solution alcoolique en prismes, en apparence clinorhombiques.

Il fond à 134 degrés, et se décompose subitement à la manière de l'hydroxylurée. La solution ammoniacale du nouveau corps est décomposée à chaud avec formation d'un miroir métallique. L'oxyde mercurique et la solution cuproalcaline sont réduits. La solution de chlorure ferrique ne produit pas de coloration. L'acide chlorhydrique faible sépare de l'hydroxylbiuret les éléments de l'acide cyanique, et régénère de l'hydroxylurée:

$$\underbrace{C^2H^5Az^3O^3}_{\text{Hydroxylbiuret.}} - CAzOH = \underbrace{C^2H^4Az^2O^2}_{\text{Hydroxylurée.}}.$$

En terminant, les auteurs signalent un sel de potassium dont ils ont observé la formation dans un essai de préparation de l'hydroxylurée, au moyen du nitrate d'hydroxylamine et du cyanate de potassium. Ce sel cristallise en aiguilles microscopiques. Ses solutions colorent le chlorure ferrique en rouge cerise. Les auteurs représentent provisoirement sa composition par la formule

$$C^4H^9Az^6O^6K.$$

Sur l'acide oxalohydroxamique; par M. H. Lossen (1).

Ce corps se forme par l'action de l'hydroxylamine sur l'éther oxalique :

$$\underbrace{C^6H^{10}O^4}_{\text{Éther oxalique.}} + \underbrace{2AzH^3O}_{\text{Hydroxylamine.}} = \underbrace{C^2H^4Az^2O^4}_{\text{Hydroxyloxamide.}} + 2C^2H^6O.$$

Il correspond à la diéthyloxamide; mais, tandis que ce dérivé de l'ammoniaque est indifférent, comme l'oxamide elle-même, le dérivé hydroxylé est un acide bien caractérisé, que l'auteur nomme *acide oxalohydroxamique*. Pour le préparer, on chauffe à l'ébul-

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CL, p. 314 (nouvelle série, t. LXXIV); juin 1869.

lition une solution alcoolique d'hydroxylamine; on ajoute de l'éther oxalique et, après avoir maintenu la liqueur en ébullition pendant une minute environ, on laisse refroidir. Il se sépare d'abondants cristaux, formés par des lamelles très-minces, qui sont le sel hydroxylammoniacal du nouvel acide :

$$C^2H^4Az^2O^4, AzH^3O.$$

Il est bon, pour réussir dans cette préparation, d'employer plus d'hydroxylamine que la théorie n'en exige (3 molécules pour 1 molécule d'éther oxalique).

Pour séparer l'acide du sel ainsi formé, on le fait digérer avec de l'acide chlorhydrique; on lave avec une petite quantité d'eau l'acide qui s'est séparé, et on le purifie par cristallisation dans l'eau bouillante. Il se présente en cristaux très-peu solubles dans l'eau froide, et qui apparaissent sous le microscope sous forme de prismes tronqués par deux faces terminales; à 105 degrés, il se décompose brusquement, comme la poudre qui brûle. Il n'est point décomposé par l'ébullition avec l'eau; par l'ébullition avec la potasse, il donne de l'acide oxalique; par l'action prolongée de l'acide chlorhydrique, à chaud, il se dédouble en hydroxylamine et en acide oxalique. L'acide nitrique le détruit complétement; l'acide concentré agit très-énergiquement, avec dégagement de vapeurs rouges. Les produits de cette oxydation sont l'acide oxalique et du gaz carbonique (peut-être mêlé d'oxyde de carbone) qui se dégage.

En terminant, l'auteur décrit quelques sels de l'acide oxalohydroxamique.

Celui d'*hydroxylamine*, $C^2H^4Az^2O^4, AzH^3O$, se dépose de l'eau en cristaux microscopiques, dont les formes les plus simples sont des lamelles rhombiques ou hexagonales. Il se décompose même au-dessous de 100 degrés, et brusquement à 105. La solution donne à la peau et au papier une coloration rouge qui disparaît par l'action des acides minéraux.

Le sel de *potassium*, $C^2H^3Az^2O^4K$, se dépose de l'eau bouillante en agrégats mamelonnés microscopiques.

Le sel de *sodium*, $C^2H^3Az^2O^4Na$, cristallise du sein de l'eau bouillante en lamelles microscopiques.

Le sel de *baryum*, $C^2H^2Az^2O^4\overset{\prime\prime}{Ba} + (C^2H^3Az^2O^4)^2\overset{\prime\prime}{Ba}$, est une poudre cristalline que l'on obtient, soit par double décomposition avec le chlorure de baryum et un sel alcalin de l'acide oxalohydroxamique, soit en ajoutant de l'eau de baryte à la solution de cet acide.

Le sel de *calcium*, $C^2H^2Az^2O^4\overset{\prime\prime}{Ca}$, s'obtient par double décomposition sous forme d'un précipité volumineux qui devient bientôt une poudre cristalline.

Le sel d'*argent*, $C^2H^2Az^2O^4Ag^2$, est un précipité blanc.

En ce qui concerne la constitution de l'acide oxalohydroxamique, l'auteur l'exprime avec raison par la formule

$$C^2O^2\left\{\begin{matrix} AzH.OH \\ AzH.OH \end{matrix}\right.,$$

l'oxamide étant

$$C^2O^2\left\{\begin{matrix} AzH^2 \\ AzH^2 \end{matrix}\right..$$

Sur quelques nouveaux dérivés du mésitylène; par MM. R. Fittig et S. Hoogewerff (1).

I. Dérivés chlorés du mésitylène. — Le chlore agit avec énergie sur le mésitylène froid, et se substitue facilement aux 3 atomes d'hydrogène du reste benzique. Trois dérivés chlorés prennent ainsi naissance et se forment simultanément. Pour les séparer, on dissout dans l'alcool le produit chloré, préalablement lavé à la soude. Par le refroidissement, la plus grande partie du trichloromésitylène se dépose et peut être purifiée par plusieurs cristallisations dans l'alcool. L'eau mère, débarrassée par la distillation de la plus grande quantité d'alcool, est précipitée par l'eau. On obtient ainsi un mélange de monochloromésitylène et de dichloromésitylène, qu'on purifie par cristallisation fractionnée.

Monochloromésitylène, $C^6H^2Cl\left\{\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\right.$. — Liquide parfaitement

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CL, p. 323 (nouvelle série, t. LXXIV); juin 1869.

incolore, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, bouillant de 204 à 206 degrés.

L'acide nitrique fumant agit avec la plus grande énergie sur le monochloromésitylène en le convertissant en deux dérivés nitrés, qu'on parvient à séparer l'un de l'autre par voie de cristallisation fractionnée dans l'alcool. Ces deux dérivés sont :

1° Le *mononitrochloromésitylène*, $C^6H(AzO^2)Cl\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.$, qui reste dans l'eau mère alcoolique, car il est très-soluble dans l'alcool. Il se dépose sous forme d'aiguilles groupées, fusibles de 56 à 57 degrés.

2° Le *dinitrochloromésitylène*, $C^6(AzO^2)^2Cl\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.$. C'est le produit principal de l'action de l'acide nitrique fumant sur le monochloromésitylène froid. Il cristallise du sein de l'alcool en aiguilles parfaitement incolores, qui ne se colorent pas en jaune à la lumière, qui fondent entre 178 et 179 degrés, et peuvent être sublimées sans décomposition.

Acide monochloromésitylénique. — Par l'action du bichromate de potassium et de l'acide sulfurique étendu, le monochloromésitylène ne donne que de l'acide acétique. Lorsqu'on le fait bouillir pendant longtemps avec de l'acide nitrique étendu (1 volume d'acide d'une densité de 1,4 et 2 volumes d'eau), il se convertit en acide monochloromésitylénique, $C^9H^9ClO^2$. Cet acide se sépare à l'état de cristaux par le refroidissement de la solution acide. On le convertit en sel de baryum; on purifie celui-ci par plusieurs cristallisations dans l'eau. On en sépare l'acide monochloromésitylénique par l'acide chlorhydrique. C'est une poudre d'un blanc éclatant qui n'est que peu soluble dans l'eau, même dans l'eau bouillante. Il est très-soluble dans l'alcool, et s'en sépare en prismes clinorhombiques incolores bien formés. Il passe à la distillation avec les vapeurs d'eau, mais difficilement. A 220 degrés, il brunit sans fondre; on ne peut le sublimer.

Son sel de baryum, $(C^9H^8ClO^2)^2\overset{\prime\prime}{Ba} + 4H^2O$, cristallise, par le refroidissement de la solution aqueuse, en aiguilles fines.

Son sel de calcium, $(C^9H^8ClO^2)^2 \overset{\prime\prime}{Ca} + 5H^2O$, se dépose de l'eau chaude en jolies aiguilles plates groupées en aigrettes ou en éventail.

Dichloromésitylène, $C^6HCl^2 \left\{ \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \right.$. — Cette combinaison cristallise de l'alcool en magnifiques prismes incolores et brillants; elle fond à 59 degrés; elle bout et distille sans altération entre 243 et 244 degrés; à la température ordinaire, elle possède une tension de vapeur suffisante pour se sublimer dans les vases où on la conserve.

Elle est très-soluble dans l'éther et dans la benzine et assez soluble dans l'alcool froid. Elle est à peine attaquée par un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique étendu.

Trichloromésitylène, $C^6Cl^3 \left\{ \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \right.$. — Ce composé, déjà obtenu par Kane, se forme exclusivement lorsqu'on traite le mésitylène à froid par un excès de chlore. Il est très-peu soluble dans l'alcool froid, un peu plus soluble dans l'alcool bouillant, très-soluble dans l'éther. La solution alcoolique bouillante le laisse déposer sous forme de longues aiguilles fines, fusibles entre 204 et 205 degrés. On peut le sublimer en longs cristaux brillants. C'est une combinaison très-stable, qui est à peine attaquée par l'acide nitrique de concentration moyenne, et qui demeure presque inaltérée par l'action d'un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique ou d'une solution alcaline de permanganate de potassium.

II. Dérivés hydroxylés du mésitylène. — On peut convertir le mésitylène en un phénol lorsqu'on chauffe un mélange de sulfomésitylénate de potasse et de potasse caustique avec de la potasse caustique, selon le procédé qui a été indiqué par MM. Wurtz, Kekulé et Dusart. Pour cela, on chauffe le sulfomésitylénate de potassium avec trois fois son poids de potasse caustique, dans de petits tubes de verre, à 280 degrés, au bain d'air. On sursature le liquide alcalin par l'acide sulfurique, et l'on distille. Il passe d'abord avec les vapeurs d'eau une huile douée d'une odeur de phénol, et

qui se concrète dans le réfrigérant. Plus tard, il passe un acide solide, peu soluble dans l'eau, et qui est l'acide oxymésitylénique. Le phénol solide qui avait d'abord passé pouvait en renfermer une certaine quantité; on l'en a débarrassé en y ajoutant du carbonate de soude jusqu'à réaction alcaline, et en distillant de nouveau. Ce phénol n'est point le phénol mésitylénique, comme on pouvait s'y attendre : il s'est montré identique, par ses propriétés, avec le xylénol solide récemment décrit par M. Wurtz. Ce dernier fond à 75 degrés et bout à 213°,5. Le produit obtenu entrait en fusion à 73 degrés et possédait le point d'ébullition à 216 degrés. Pour vérifier cette identité, difficile à constater par l'analyse seule, les auteurs ont converti le phénol dont il s'agit en un dérivé dibromé cristallisable en belles lames d'un jaune d'or. Ce composé renferme $C^8H^8Br^2O$; le phénol dont il dérivait était identique avec le diméthylphénol (xylénol solide), $C^6H^3\left\{\begin{matrix}OH\\CH^3.\\CH^3\end{matrix}\right.$

Acide oxymésitylénique, $C^9H^{10}O^3 = C^6H^2\left\{\begin{matrix}OH\\CH^3\\CH^3\\CO^2H\end{matrix}\right.$. — Cet acide prend naissance lorsqu'on chauffe à 240 ou 250 degrés un mélange de sulfomésitylénate de potasse avec trois fois son poids de potasse. Après le refroidissement, on dissout la masse dans l'eau, on sursature par l'acide sulfurique et l'on distille environ $\frac{1}{10}$ du liquide. La petite quantité de phénol formée passe avec les vapeurs d'eau. Après le refroidissement du liquide qui reste, on en extrait l'acide oxymésitylénique en agitant avec de l'éther. Après distillation de ce dernier, il reste sous forme d'une masse cristalline fortement colorée. On le purifie d'abord en le dissolvant à plusieurs reprises dans le carbonate de soude, en le précipitant de cette dissolution par l'acide chlorhydrique, puis en le convertissant en sel de baryum, qu'on fait cristalliser à plusieurs reprises.

L'acide oxymésitylénique est presque insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Pour le faire cristalliser, il convient de le dissoudre à chaud dans un mélange de 3 parties d'alcool à 90 degrés centésimaux et de 1 volume d'eau. Il s'en dépose sous forme d'aiguilles incolores, soyeuses. Il fond à 176 degrés et peut être

sublimé en magnifiques aiguilles aplaties, longues et d'un blanc éclatant. Il est caractérisé par la coloration bleu-violacé qu'il donne avec le chlorure ferrique.

Son sel de baryum, $(C^9H^9O^3)^2\overset{\prime\prime}{Ba} + 5H^2O$, cristallise du sein de l'eau en lames brillantes et incolores, réunies en groupes. Son sel de calcium, $(C^9H^9O^3)^2\overset{\prime\prime}{Ca} + 5H^2O$, cristallise en belles aiguilles réunies en faisceaux et très-solubles dans l'eau.

L'acide oxymésitylénique diffère des sept autres acides isomériques avec lui. Ces acides sont les suivants :

	Points de fusion.	
Acide phlorétique.....	128 à 130°	(Hlasiwetz).
» mélilotique.....	82	(Zwenger).
» hydroparacumarique.....	125	(Malin).
» tropique.....	117 à 118	(Lossen).
» phényllactique.....	93 à 94	(Glaser).
» isophlorétique.....	129	(Rochleder).
» xylétique.....	155	(Wroblevsky).

L'équation suivante exprime le mode de formation de l'acide oxymésitylénique :

$$\underbrace{C^6H^2\left\{\begin{matrix} SO^2.OK \\ CH^3 \\ CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\right.}_{\text{Sulfomésitylénate de potassium.}} + 3KOH = \underbrace{C^6H^2\left\{\begin{matrix} OK \\ CH^3 \\ CH^3 \\ CO^2.OK \end{matrix}\right.}_{\text{Oxymésitylénate de potassium.}} + \underbrace{SO^3K^2}_{\text{Sulfite de potassium.}} + 3H^2.$$

Lorsqu'on chauffe au delà de 250 degrés, l'oxymésitylénate de potassium succombe lui-même à l'action d'un excès de potasse, et il se forme du xylénol suivant l'équation

$$C^6H^2\left\{\begin{matrix} OK \\ CH^3 \\ CH^3 \\ CO^2K \end{matrix}\right. + KHO = \underbrace{C^6H^3\left\{\begin{matrix} OK \\ CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\right.}_{\text{Combinaison potassique du xylénol.}} + CO^3K^2.$$

Il est à remarquer que, par le dédoublement de l'acide mésitylénique, sous l'influence d'un excès de chaux, il se forme une modification du xylène qui a été désignée sous le nom d'*isoxylène*. Il est donc probable que le xylénol, formé par le dédoublement de l'acide oxymésitylénique, correspond à cet isoxylène.

Sur les relations qui existent entre l'amylène et l'essence de térébenthine; par MM. A. Bauer et E. Verson (1).

Il y a quelque temps, M. Bauer a fait voir qu'en traitant le bromure de diamylène $C^{10}H^{20}Br^2$, par la potasse alcoolique, on obtient un nouveau carbure d'hydrogène, $C^{10}H^{18}$, qui a été désigné sous le nom de *rutilène*. Ce dernier forme un bromure $C^{10}H^{18}Br^2$, lequel est décomposé énergiquement par l'acétate d'argent sec et par la potasse alcoolique, en donnant, selon M. Bauer, un carbure d'hydrogène, $C^{10}H^{16}$, qui appartient sans doute au groupe des térébènes.

Les auteurs ont répété récemment ces expériences et ont réussi, en effet, à obtenir, par l'action de la potasse alcoolique sur le bromure de rutylène, un liquide présentant un point d'ébullition presque constant, entre 156 et 160 degrés, et dont l'analyse répondait sensiblement à la formule $C^{10}H^{16}$. Toutefois il a été impossible d'obtenir ce composé à l'état de pureté parfaite, et l'on ne pouvait guère s'y attendre; car il est difficile d'enlever, même par le sodium à 200 degrés, les dernières traces de brome que retient ce carbure d'hydrogène et qui proviennent de dérivés bromés formés par substitution. D'un autre côté, le diamylène et le rutylène possèdent la propriété d'attirer directement l'oxygène à la manière de l'essence de térébenthine. Lorsqu'on abandonne le diamylène dans un flacon mal bouché, son odeur se modifie, le bouchon de liége prend, à l'intérieur, une couleur blanc-jaunâtre, comme avec l'essence de térébenthine. Le diamylène ainsi modifié n'offre pas un point d'ébullition constant. Il renferme jusqu'à 8,75 pour 100 d'oxygène. Une autre cause d'impureté

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLI, p. 52 (nouvelle série, t. LXXV); juillet 1869.

du carbure d'hydrogène qui se forme par l'action de la potasse alcoolique sur le bromure de rutilène réside dans la formation simultanée d'éthers, le groupe oxéthyle pouvant se substituer au brome.

Quoi qu'il en soit, les meilleures analyses ont donné les résultats suivants :

	Trouvé.	$C^{10}H^{16}$.
Carbone.....	87,8	88,26
Hydrogène.....	12,6	11,76

La densité de vapeur a été trouvée de 4,32 ; densité théorique : 4,70.

Le nouveau carbure d'hydrogène est incolore et possède une odeur qui rappelle celle de l'essence de térébenthine. Il la prend surtout après avoir été exposé à l'air. Par l'action du brome à — 17 degrés, il se convertit d'abord en une combinaison ; par l'addition d'une plus grande quantité de brome, il se manifeste une réaction très-violente, avec dégagement d'acide bromhydrique.

L'iode agit d'une manière analogue, mais plus faiblement. L'acide chlorhydrique se combine au carbure d'hydrogène en le brunissant. Lorsqu'on distille le produit, il passe, vers 180 degrés, une combinaison, presque incolore, qui a donné à l'analyse des nombres qui répondent à la formule $2C^{10}H^{16} + HCl$.

L'équation suivante rend compte de la formation de ce carbure d'hydrogène :

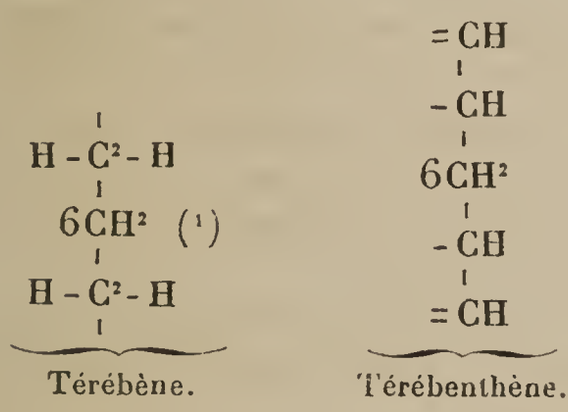
$$\underbrace{C^{10}H^{18}Br^{2}}_{\text{Bromure de rutylène.}} + 2KHO = 2KBr + 2H^{2}O + C^{10}H^{16}.$$

Les auteurs concluent de leurs expériences qu'il se confond, par ses propriétés, avec le térébène et se rangent à l'opinion de M. Berthelot, qui admet que le térébène est le terme commun et stable auquel tous les carbures $C^{10}H^{16}$ viennent aboutir lorsqu'on les soumet à une série d'actions modificatrices.

En définitive, le térébène dérive du diamylène par la perte de 4 atomes d'hydrogène, et, comme le diamylène est diatomique, le térébène devrait être hexatomique, s'il ne renfermait plusieurs atomes de carbone unis par deux affinités, comme on le re-

marque pour les combinaisons de la série aromatique. En conséquence, les auteurs considèrent le térébène comme un carbure d'hydrogène diatomique, occupant une position intermédiaire entre ceux de la série grasse et ceux de la série aromatique, et dont les atomicités libres possèdent la tendance de se saturer réciproquement, de manière à former une chaine fermée. L'essence de térébenthine, au contraire, possède une tendance beaucoup plus grande que le térébène à s'unir à d'autres corps : on doit donc admettre qu'il contient plus d'affinités libres.

Les formules suivantes expriment, d'après les auteurs, la constitution du térébène et celle de l'essence de térébenthine :



Dans l'essence de térébenthine ou térébenthène, il y aurait donc 6 affinités libres : elle serait hexatomique.

Par une plus grande soustraction d'hydrogène, le térébène se convertirait successivement dans les carbures $C^{10}H^{14}$, $C^{10}H^{12}$, $C^{10}H^{10}$, $C^{10}H^{8}$. Ce dernier est la naphtaline, dont on peut écrire la formule

On voit que 4 atomicités libres y résident dans 2 atomes de carbone, ce qui expliquerait parfaitement l'observation de M. Berthelot, qui a constaté que, dans la combustion de la naphtaline dans les flammes de gaz, le carbone brûle d'abord avec formation de gaz carbonique et que l'hydrogène est attaqué plus tard, de telle façon qu'il se forme de l'acétylène si l'excès de l'oxygène est

(1) $C^2 = [C = C]$.

insuffisant :

$$\underbrace{\begin{matrix} C \\ 8CH \\ C \end{matrix}}_{\text{Naphtaline.}} + 2O^2 = 2CO^2 + \underbrace{8CH.}_{\text{Acétylène.}}$$

Action de l'acide hypochloreux sur le butylène; par M. A. Lieben (¹).

L'auteur a décrit récemment un butylène qui résulte de l'action de l'acétate d'argent ou de l'oxyde d'argent hydraté, sur l'iodure d'éthyle éthylé. Ce dernier possédant la constitution

$$\left\{\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \\ CHI \\ CH^3 \end{matrix}\right.$$

il en résulte que le butylène formé par l'élimination de HI possède une constitution exprimée par l'une des quatre formules suivantes :

I.	II.	III.	IV.
$\left\{\begin{matrix} CH^3 \\ CH^2 \\ CH \\ \parallel \\ CH^2 \end{matrix}\right.$	$\left\{\begin{matrix} CH^3 \\ CH^2 \\ C= \\ CH^3 \end{matrix}\right.$	$\left\{\begin{matrix} CH^3 \\ CH \\ \parallel \\ CH \\ CH^3 \end{matrix}\right.$	$\begin{matrix} H^2C - CH^2 \\ \backslash\ / \\ CH \\ CH^3 \end{matrix}$

On sait que M. Boutlerow admet que, par l'addition de l'acide hypochloreux sur les carbures C^nH^{2n}, le chlore se met à la place qu'occupait l'iode dans l'iodure formé par la fixation de HI sur les mêmes carbures, tandis que l'oxhydryle occupe la place de l'hydrogène de HI. S'il en est ainsi, on devrait obtenir, par l'action de l'acide hypochloreux sur le butylène en question, une chlorhydrine qui, sous l'influence de l'hydrogène naissant, donnât de l'alcool butylique primaire ou secondaire, suivant que le butylène dont il s'agit posséderait la constitution exprimée par les

---

(¹) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLI, p. 121 (nouvelle série, t. LXXV); juillet 1869.

formules I, IV ou II, III. Ainsi la nature de l'alcool formé dans ces conditions permettrait une conclusion concernant la nature du butylène, en excluant au moins deux des quatre formules qui viennent d'être indiquées.

Voulant résoudre ces questions par l'expérience, l'auteur a fait réagir l'acide hypochloreux sur le butylène, en opérant à une basse température dans un lieu peu éclairé et en présence d'un excès d'oxyde de mercure. La chlorhydrine ainsi formée est restée en dissolution, elle a été mise en contact avec de l'amalgame de sodium à 1 pour 100. Pour faire cette opération, l'auteur a suivi divers procédés : ou bien il a soumis à la distillation purement et simplement la solution de chlorhydrine brute, et a traité par l'amalgame le liquide distillé, après en avoir séparé un corps oléagineux ; ou bien il a d'abord séparé le mercure de la solution de chlorhydrine brute, par le carbonate de potasse et a soumis le liquide filtré à la distillation ; dans ce cas la chlorhydrine a passé avec une petite quantité de l'huile dont il a été question ; ou bien, enfin, il a épuisé par l'éther la solution de chlorhydrine brute après l'avoir neutralisée, puis saturée, par le nitrate de soude. La solution éthérée renfermant la chlorhydrine butylénique a été agitée d'abord avec une solution de sel ammoniac, qui en a extrait du sublimé corrosif; puis elle a été évaporée à une basse température. La chlorhydrine est restée et a été dissoute dans l'eau, laissant comme résidu une certaine quantité d'un corps oléagineux insoluble. Réduite par l'amalgame de sodium, après avoir été purifiée, la chlorhydrine s'est convertie en alcool butylique, qui a été séparé par distillation au bout de quelques jours. Indépendamment de cet alcool, il se forme encore dans cette réduction un corps de nature alcoolique qui passe difficilement à la distillation avec des vapeurs d'eau (peut-être un poly-alcool butylénique). Quant au corps oléagineux mentionné plusieurs fois, c'est un mélange de chlorure de butylène avec un autre corps chloré.

L'alcool butylique obtenu, ayant été déshydraté, puis distillé sur du sodium, a passé entre 97 et 100 degrés. Il possédait donc le point d'ébullition de l'alcool butylique secondaire (99°); oxydé par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique, il n'a donné

que de l'acide acétique. Il en résulte que l'alcool dont il s'agit est l'éthylméthylcarbinol. Ainsi, soit qu'on le traite par l'acide hypochloreux et par de l'amalgame de sodium, soit qu'on le combine à l'acide iodhydrique et qu'on saponifie l'iodure, le butylène en question fournit un seul et même alcool. Ce résultat est en harmonie avec les faits récemment découverts par M. Boutlerow, concernant l'action de l'acide hypochloreux sur le propylène.

Sur quelques propriétés de l'acide fluorhydrique; par M. Gore (1).

L'acide fluorhydrique anhydre a été obtenu par distillation, dans un appareil de platine, du fluorhydrate de fluorure de potassium. A l'état de pureté c'est un liquide très-dangereux, parfaitement incolore, mobile. Sa densité a 12°,7 est égale à 0,9879, celle de l'eau, à la même température, étant 1. Il bout à 19°,4, il est encore liquide à — 34°,5.

Ayant chauffé du fluorure d'argent dans du gaz hydrogène, contenu dans un vase de platine sur le mercure, l'auteur a obtenu de l'acide fluorhydrique et a pu constater que le volume du gaz a doublé par suite de la conversion de l'hydrogène en acide fluorhydrique. L'acide gazeux ainsi obtenu, transvasé dans des tubes de verre, sur du mercure, n'a pas attaqué le verre, même au bout de quelque temps, en l'absence de toute humidité.

Sur un nouveau mode de formation des nitroprussiates; par M. G. Staedeler (2).

Lorsqu'on ajoute à la solution d'un sel ferreux du cyanure de potassium, on obtient, comme on sait, un précipité orangé qui se dissout dans un excès de cyanure avec formation de ferrocyanure de potassium. M. Fresenius a déjà remarqué que pour précipiter un équivalent de sel ferreux il fallait employer plus de

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLI, p. 128 (nouvelle série, t. LXXV); juillet 1869.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLI, p. 1 (nouvelle série, t. LXXV); juillet 1869.

1 équivalent de cyanure de potassium. L'auteur a confirmé cette observation et a reconnu que la proportion nécessaire était 1,3135 équivalent de cyanure de potassium pour 1 équivalent de sel ferreux. Il exprime la réaction par l'équation suivante (en équivalents) :

$$4(FeO,SO^3) + 5KCy = 4(KO,SO^3) + Fe^4Cy^5K.$$

Le précipité orangé aurait donc pour composition

Fe^4Cy^5K (en équivalents) ou Fe^2Cy^5K (en atomes).

Pour vérifier la justesse de cette formule et de l'équation précédente, l'auteur a essayé de convertir le précipité orangé en nitroprussiate, en le faisant chauffer avec une solution de nitrite de potassium :

$$\underbrace{Fe^2Cy^5K}_{\text{Précipité orangé.}} + AzO.OK = FeO + \underbrace{Fe(AzO)Cy^5K^2}_{\text{Nitroprussiate.}}.$$

Cette transformation s'effectue, en effet, avec une grande facilité. Seulement ce n'est point de l'oxyde ferreux, mais de l'oxyde ferrique qui se sépare, en même temps qu'il se dégage de l'ammoniaque. On s'est assuré, en effet, que les nitrites aussi bien que les nitroprussiates exercent sur l'oxyde ferreux une action oxydante énergique. Il suffit d'ajouter une solution alcaline de nitroprussiate de potassium ou de sodium à une solution de sulfite ferreux, et d'agiter, pendant quelques instants, pour que tout le fer se précipite à l'état d'oxyde ferrique.

Les faits précédemment indiqués mettent donc en lumière un nouveau mode de formation des nitroprussiates, qu'on n'a pu obtenir jusqu'ici que par l'action des acides de l'azote sur les ferrocyanures ou les ferricyanures. En interprétant la réaction nouvelle qui donne naissance aux nitroprussiates, on a admis comme exacte la formule

$$Fe(AzO)Cy^5K^2,$$

que Gerhardt a donnée pour les nitroprussiates. Des objections ont été élevées contre cette formule, par MM. Hadow et Weith [1]: l'auteur les combat.

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVII, p. 456.

M. Hadow avait pensé que les nitroprussiates renferment, non le radical nitrosyle (AzO), mais de l'acide nitreux (Az^2O^3); il avait fondé son opinion sur ce fait, qu'une solution de nitroprussiate de potassium additionnée de potasse et d'acide cyanhydrique donne du nitrite et du ferricyanure de potassium. M. Staedeler montre qu'il ne se forme pas une trace de ferricyanure, mais bien du ferrocyanure, et que cette réaction s'accomplit très-naturellement d'après l'équation suivante :

$$\underbrace{Fe(AzO)Cy^5K^2}_{\text{Nitroprussiate de potassium (formule de Gerhardt).}} + KCy + 2KHO$$

$$= \underbrace{AzO.OK}_{\text{Azotite de potassium.}} + H^2O + \underbrace{FeCy^6K^4}_{\text{Ferrocyanure de potassium.}}.$$

M. Hadow avait observé, en second lieu, qu'il se forme du nitroprussiate de potassium, lorsqu'on fait digérer, avec du nitrite de potassium, une solution de ferricyanure de potassium additionnée de sublimé corrosif et d'acide acétique. M. Staedeler fait voir que le sublimé corrosif n'est pas essentiel dans cette réaction, et que la présence de l'acide acétique, qui met de l'acide ferricyanhydrique en liberté, suffit. Il rappelle que M. Playfair a déjà constaté un dégagement abondant de *cyanogène* dans l'action de l'acide nitrique sur le ferrocyanure et exprime, en conséquence, par l'équation suivante, la formation de l'acide nitroprussique par l'action de l'acide nitreux sur l'acide ferricyanhydrique :

$$\underbrace{FeCy^6H^3}_{\text{Acide ferricyanhydrique.}} + AzO.OH = H^2O + Cy + \underbrace{Fe(AzO)Cy^5H^2}_{\text{Acide nitroprussique.}}.$$

M. Weith avait proposé, pour le nitroprussiate de sodium, la formule compliquée

$$\left.\begin{array}{r}(\overset{\prime\prime}{F}eCy^6)^5\\(AzO)^5\overset{\prime\prime\prime}{F}eNa^{12}\end{array}\right\} + 10\,H^2O.$$

Ce sel renfermerait donc le radical ($\overset{\prime\prime}{F}eCy^6$) des ferrocyanures. Il

ne peut pas en être ainsi, car il est de fait que par l'action de l'acide nitrique ou nitreux, le ferrocyanure se convertit d'abord en ferricyanure. De plus, on sait que les nitroprussiates ne sont altérés ni par le chlore, ni le permanganate de potassium. Il n'en serait pas ainsi s'ils renfermaient le radical de l'acide ferrocyanhydrique. Enfin M. Staedeler a constaté, par une expérience directe, que le nitroprussiate de sodium renferme plus de nitrosyle que n'en exige la formule de M. Weith. Pour cela il a dosé la quantité de nitrite qui se forme lorsqu'on décompose le nitroprussiate de sodium par le cyanure de potassium et la soude caustique, réaction qui s'accomplit d'après l'équation suivante :

$$\underbrace{Fe(AzO)Cy^5Na^2}_{\text{Nitroprussiate de sodium.}} + KCy + 2NaHO$$

$$= \underbrace{AzO.OK}_{\text{Nitrite de sodium.}} + H^2O + \underbrace{FeCy^6Na^4}_{\text{Ferrocyanure de sodium.}}.$$

Telles sont les raisons qui ont porté l'auteur à adopter définitivement, pour les nitroprussiates, la formule proposée par Gerhardt. A la discussion précédente, aussi claire qu'approfondie, il ajoute les faits suivants.

Les solutions des nitroprussiates se distinguent par la facilité avec laquelle elles s'altèrent. Une solution de nitroprussiate de sodium, par exemple, ne tarde pas à se décomposer, non-seulement par une ébullition prolongée, mais encore sous l'influence de la lumière solaire. Et cette altération est encore plus rapide en présence d'un alcali libre : il se forme une certaine quantité de ferrocyanure, lorsqu'on fait bouillir le nitroprussiate de sodium avec de la soude caustique.

D'après l'auteur, la réaction parcourt deux phases. Dans la première il se formerait un cyanoferrure de sodium de la composition $FeCy^5Na^3$ correspondant au précipité orangé $FeCy^5\,\overset{\prime\prime}{F}eNa$ dont il a été question au commencement de ce Mémoire :

$$Fe(AzO)Cy^5Na^2 + 2NaHO$$
$$= AzO.ONa + H^2O + FeCy^3Na^3.$$

Dans la seconde phase, ce cyanoferrure de sodium serait décomposé par un excès de soude, selon l'équation

$$6\,FeCy^5Na^3 + 2NaOH = FeO^2H^2 + 5\,FeCy^6Na^4.$$

Les nitroprussiates en solution alcaline sont doués d'un pouvoir oxydant énergique. Lorsqu'on ajoute, à l'abri du contact de l'air, à une solution de nitroprussiate de sodium, 2 molécules de sulfate ferreux et une quantité convenable d'hydrate de sodium, et qu'on agite, il se forme immédiatement un précipité brun-rouge d'hydrate ferrique au-dessus duquel il se dépose, au bout de vingt-quatre heures, une couche d'oxyde ferrique d'un rouge vif.

En ce qui concerne la constitution des nitroprussiates, M. Staedeler partage l'opinion émise par M. Playfair, et qui consiste à admettre qu'ils dérivent d'un acide hydroferrocyanhydrique encore inconnu, $FeCy^6H^2$, qu'on pourrait nommer acide perferricyanhydrique. L'auteur a essayé de préparer le sel de potassium de cet acide, en se fondant sur une observation de M. Preuss, qui a transformé le ferrocyanure de potassium en ferricyanure au moyen de l'iode. A son tour le ferricyanure devrait donner, sous l'influence de l'iode, le perferricyanure :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}\overset{II}{Fe}\\K^4\end{matrix}\right\}Cy^6}_{\text{Ferrocyanure de potassium.}} + I = KI + \underbrace{\left.\begin{matrix}\overset{III}{Fe}\\K^3\end{matrix}\right\}Cy^6}_{\text{Ferricyanure de potassium.}}.$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}\overset{III}{Fe}\\K^3\end{matrix}\right\}Cy^6}_{\text{Ferricyanure de potassium.}} + I = KI + \underbrace{\left.\begin{matrix}\overset{IV}{Fe}\\K^2\end{matrix}\right\}Cy^6}_{\text{Perferricyanure de potassium.}}.$$

Lorsqu'on ajoute de l'iode à une solution concentrée de ferricyanure de potassium, on ne remarque aucune action à la température ordinaire ou à une douce chaleur. Mais lorsqu'on chauffe à une température voisine de l'ébullition, l'iode disparaît, et l'on obtient une solution d'un vert brun. En y ajoutant de l'alcool on en précipite un sel alcalin, très-soluble dans l'eau, et qui s'en sépare de nouveau en cristaux mal formés. La solution concentrée possède une couleur d'un brun vert, mais prend, par

la dilution avec l'eau, une teinte particulière, rougeâtre ou violette, que l'on remarque dans certains sels de chrome. La couleur verte ne paraît provenir d'ailleurs que d'une impureté; car elle disparaît par l'addition d'un alcali, et, lorsqu'on fait bouillir la solution alcaline, elle se comporte comme une solution alcaline de nitroprussiate : elle est décomposée avec formation d'un oxyde ferrique très-rouge.

M. Staedeler se propose de revenir sur l'étude de ce sel qu'il croit être le perferricyanure de potassium. Qu'un atome de cyanogène soit remplacé, dans ce sel, par du nitrosyle, il en résulterait du nitroprussiate de potassium :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}\overset{\text{IV}}{\text{Fe}}\\ \text{K}^2\end{matrix}\right\}\text{Cy}^6}_{\text{Perferricyanure de potassium.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}\overset{\text{IV}}{\text{Fe}}\\ \text{K}^2\end{matrix}\right\}\text{Az}\Theta.\text{Cy}^5}_{\text{Nitroprussiate de potassium.}}$$

Ces deux sels renfermeraient donc le fer comme élément tétratomique, circonstance qui est en harmonie avec le pouvoir oxydant considérable des nitroprussiates. L'auteur fait remarquer encore que, dans la formation des ferricyanures avec les ferrocyanures, des nitroprussiates avec les ferricyanures par l'action de l'acide nitreux, l'atomicité du fer s'élève régulièrement par suite de réactions tout à fait analogues :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}\overset{\text{II}}{\text{Fe}}\\ \text{H}^4\end{matrix}\right\}\text{Cy}^6}_{\text{Acide ferrocyanhydrique.}} + \left.\begin{matrix}\text{Az}\Theta\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\Theta = \text{H}^2\Theta + \text{Az}\Theta + \underbrace{\left.\begin{matrix}\overset{\text{III}}{\text{Fe}}\\ \text{H}^3\end{matrix}\right\}\text{Cy}^6}_{\text{Acide ferricyanhydrique.}}.$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}\overset{\text{III}}{\text{Fe}}\\ \text{H}^3\end{matrix}\right\}\text{Cy}^6}_{\text{Acide ferricyanhydrique.}} + \left.\begin{matrix}\text{Az}\Theta\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\Theta = \text{H}^2\Theta + \text{Cy} + \underbrace{\left.\begin{matrix}\overset{\text{IV}}{\text{Fe}}\\ \text{H}^2\end{matrix}\right\}\text{Az}\Theta.\text{Cy}^5}_{\text{Acide nitroprussique.}}.$$

Faits pour servir à l'histoire de l'aldéhyde anisique; par M. Arnold Rossel (1).

Préparation de l'aldéhyde anisique. — Pour convertir l'essence d'anis en aldéhyde, il convient d'opérer sur un mélange de 1 partie d'essence d'anis, 2 parties de bichromate de potasse, 3 parties d'acide sulfurique concentré et 8 parties d'eau. Si l'on emploie pour chaque opération 100 grammes d'essence d'anis, il faut élever la proportion d'eau à 850 grammes.

On introduit dans un ballon spacieux le bichromate pulvérisé, l'eau et l'acide sulfurique; on ajoute, après le refroidissement, l'essence d'anis, puis on agite. La température s'élève alors vers 70 à 80 degrés. Dès que la réaction est terminée, on ajoute à la liqueur la moitié de son volume d'eau, et l'on distille, en ayant soin de remplacer l'eau dans la cornue à mesure qu'elle passe. On recueille et l'on rectifie plusieurs fois l'aldéhyde anisique qui a passé à la distillation. Si l'on opère bien, on en obtient 50 pour 100 du poids de l'essence d'anis. Il se forme en même temps environ 10 pour 100 d'acide anisique qui reste dans la cornue et cristallise par le refroidissement. On purifie l'aldéhyde anisique brute en la combinant avec du bisulfite de sodium.

A l'état de pureté, l'aldéhyde anisique, $C^8H^8O^2$, est un liquide incolore ou faiblement coloré en jaune, d'une densité de 1,1228 à 18 degrés. Elle est très-refringente. Elle bout de 247 à 248 degrés, sous la pression de $733^{mm},5$. Elle possède une odeur aromatique particulière et une saveur épicée et brûlante. L'eau n'en dissout, à la température ordinaire, qu'environ 0,2 pour 100. L'eau chaude en dissout davantage. L'aldéhyde anisique attire rapidement l'oxygène de l'air en se convertissant en acide anisique $C^8H^8O^3$. Elle se dissout dans l'acide sulfurique, avec une couleur rouge-cramoisi; lorsqu'on chauffe, cette solution passe au violet.

Anisoïne. — On sait que sous l'influence de la chaux, de la baryte, de la potasse alcoolique, ou d'une solution alcoolique de cyanure de potassium (Zinin), l'essence d'amandes amères se convertit en son polymère, la benzoïne $C^{14}H^{12}O^2$. L'auteur a réussi à

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* t. CLI, p. 25 (nouvelle série, t. LXXV); juillet 1869.

convertir l'essence d'anis en anisoïne $C^{16}H^{16}O^{4}$, en la mettant en contact avec une solution alcoolique de cyanure de potassium. Pour cela, une très-petite quantité de ce sel a été dissoute dans l'alcool faible, puis aditionnée d'aldéhyde anisique jusqu'à production d'un trouble. La solution a été abandonnée à elle-même pendant trois mois, sans qu'il s'y déposât de cristaux. On a alors ajouté de l'eau jusqu'à ce qu'il se produisît un trouble. Au bout de quelques jours, il s'est déposé des cristaux qui étaient de l'anisoïne.

Le corps cristallise, de sa solution alcoolique, en aiguilles incolores et inodores, fusibles entre 109 et 110 degrés. Ce sont des prismes hexagonaux terminés par une face droite, ou des pyramides hexagonales. L'eau dissout à peine l'anisoïne à la température de l'ébullition; l'alcool et l'éther la dissolvent difficilement à froid; mais elle est si soluble dans l'alcool bouillant, que la liqueur se prend par le refroidissement en une bouillie cristalline. Lorsqu'on arrose l'anisoïne avec de l'acide sulfurique, elle s'y dissout avec une coloration rouge passagère, en formant une solution d'un vert pâle qui devient jaune lorsqu'on chauffe. A une plus forte chaleur, la teinte passe au pourpre.

Hydranisoïne, isohydranisoïne, désoxyanisoïne. — Lorsqu'on fait réagir l'amalgame de sodium liquide, sur l'aldéhyde anisique en présence d'une petite quantité d'eau, on n'observe aucun dégagement d'hydrogène, et l'aldéhyde se convertit peu à peu en une masse jaune, visqueuse, qui devient pâteuse au bout de vingt-quatre heures. Lavée à l'eau, puis traitée par l'éther, elle s'y est dissoute partiellement en laissant un corps cristallin qui avait l'aspect de la cholestérine. La solution éthérée a laissé, par l'évaporation, une huile qui s'est prise peu à peu en une masse de cristaux. Ceux-ci ont été débarrassés, par compression entre du papier, d'un corps oléagineux qui les imprégnait et qui paraît être de l'alcool anisique.

Le corps qui ressemble à la cholestérine est l'*hydranisoïne* $C^{16}H^{18}O^{4}$. Le corps cristallisé en aiguilles est son isomère l'*isohydranisoïne*.

Purifiée par cristallisation dans l'alcool chaud, l'hydranisoïne se présente en lames rhomboïdales brillantes très-minces, et dont

les angles ont été trouvés de 123 et 57 degrés, à l'aide de mesures microscopiques approximatives. Ce corps est à l'aldéhyde anisique ce que l'hydrobenzoïne est à l'essence d'amandes amères

$$\underbrace{2C^8H^8O^2}_{\text{Aldéhyde anisique.}} + H^2 = \underbrace{C^{16}H^{18}O^4}_{\text{Hydranisoïne.}}.$$

Il fond à 168 degrés en un liquide incolore qui se prend en une masse cristalline par le refroidissement. Il est à peine soluble dans l'eau froide, et se dissout en petite quantité dans l'eau bouillante qui le laisse cristalliser en grande partie par le refroidissement. Peu soluble à froid dans l'alcool, il s'y dissout abondamment à l'ébullition. Lorsqu'on arrose les cristaux d'hydranisoïne avec de l'acide sulfurique concentré, ils noircissent et se dissolvent ensuite, avec une coloration bleue passagère, en un liquide rouge-cerise, qui ne passe pas au violet lorsqu'on chauffe. Un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique étendu convertit l'hydranisoïne en aldéhyde asinique et en acide anisique.

Soumise à l'ébullition avec de l'acide sulfurique étendu, l'hydranisoïne se convertit en un corps oléagineux qui se prend par le refroidissement en un précipité cristallin. Ce nouveau corps se forme aux dépens de l'hydranisoïne, comme la salirétine avec la saligénine. La composition est exprimée par la formule $C^{16}H^{16}O^3$. Il résulte donc de la soustraction d'une molécule d'eau des éléments de l'hydranisoïne :

$$\underbrace{C^{16}H^{18}O^4}_{\text{Hydranisoïne.}} = H^2O + \underbrace{C^{16}H^{16}O^3}_{\text{Désoxyanisoïne.}}.$$

On a appliqué au corps dont il s'agit la dénomination de *désoxyanisoïne*, par la raison qu'il offre, avec l'hydranisoïne, les mêmes relations que la désoxybenzoïne avec l'hydrobenzoïne. M. Zinin a obtenu, comme on sait, la désoxybenzoïne en faisant réagir l'hydrogène naissant sur la benzoïne.

La désoxyanizoïne est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Ses solutions la laissent déposer, par l'évaporation, en aiguilles groupées en aigrettes. Elle fond à 95 degrés, et présente, au plus haut degré, le phénomène de la surfusion.

On a mentionné plus haut l'*isohydranisoïne*, qui se forme, en même temps que l'hydranisoïne, par l'action de l'amalgame de

sodium sur l'aldéhyde anisique. Ce corps a été purifié, par cristallisation, dans l'alcool faible, qui le laisse déposer en petits prismes brillants. Il est plus soluble dans l'eau que l'hydranisoïne; la solution bouillante se trouble par le refroidissement. Elle est neutre. L'isohydranisoïne est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle est sans saveur et possède une faible odeur d'anis. Elle fond à 110 degrés. Sa composition est exprimée par la formule $C^{16}H^{18}O^{4}$. Avec l'acide sulfurique concentré, elle se comporte comme l'hydranisoïne. L'acide sulfurique étendu la convertit en désoxyanisoïne.

Ayant fait réagir l'amalgame de sodium sur l'aldéhyde anisique, l'auteur a observé la formation d'une certaine quantité d'acide asinique qui avait pris naissance, sans doute, en même temps qu'un corps moins oxygéné qu'on n'a pas réussi à isoler.

En ce qui concerne la constitution des corps qui viennent d'être décrits, elle est évidemment analogue à celle des dérivées correspondants de la benzoïne. L'auteur établit les rapprochements suivants entre les derniers corps (¹) et ceux qui appartiennent à la série des glycols :

$\underbrace{\begin{matrix} CH^2 \\ \parallel \\ CH^2 \end{matrix}}_{\text{Éthylène.}}$	$\underbrace{\begin{matrix} C(C^6H^5)^2 \\ \parallel \\ CH^2 \end{matrix}}_{\text{Stilbène.}}$
$\underbrace{O\left\{\begin{matrix} CH^2 \\ \mid \\ CH^2 \end{matrix}\right.}_{\text{Oxyde d'éthylène.}}$	$\underbrace{O\left\{\begin{matrix} C(C^6H^5)^2 \\ \mid \\ CH^2 \end{matrix}\right.}_{\text{Désoxybenzoïne.}}$

(¹) Les formules que donne ici l'auteur, d'après M. Staedeler, pour exprimer la constitution de l'hydrobenzoïne, de la benzoïne et du benzile sont, à peu de chose près, la reproduction de celles que M. E. Grimaux a données, il y a plus de deux ans. (*Bulletin de la Société Chimique de Paris*, t. VII, p. 378; 1867.)

Nous ferons remarquer que rien n'établit que le stilbène est

$$\begin{matrix} C(C^6H^5)^2 \\ \mid \\ CH^2, \end{matrix}$$

et non

$$\begin{matrix} CH(C^6H^5) \\ \mid \\ CH(C^6H^5). \end{matrix}$$

A. W.

$$O\left\{\begin{array}{l} CH^2 \\ | \\ CO \end{array}\right. \qquad O\left\{\begin{array}{l} C(C^6H^5)^2 \\ | \\ CO \end{array}\right.$$

Glycolide. Benzile.

$$\left\{\begin{array}{l} CH^2.OH \\ CH^2.OH \end{array}\right. \qquad \left\{\begin{array}{l} C(C^6H^5)^2.OH \\ CH^2.OH \end{array}\right. \qquad \left\{\begin{array}{l} C(C^6H^5)H.OH \\ C(C^6H^5)H.OH \end{array}\right.$$

Glycol. Hydrobenzoïne (¹). Isohydrobenzoïne.

$$\left\{\begin{array}{l} CH^2.OH \\ COH \end{array}\right. \qquad \left\{\begin{array}{l} C(C^6H^5)^2.OH \\ COH \end{array}\right.$$

Aldéhyde glycolique. Benzoïne.

$$\left\{\begin{array}{l} CH^2.OH \\ CO.OH \end{array}\right. \qquad \left\{\begin{array}{l} C(C^6H^5)^2.OH \\ CO.OH \end{array}\right.$$

Acide glycolique. Acide benzilique.

En terminant son Mémoire, l'auteur décrit quelques expériences qu'il a faites concernant l'action du chlorure d'acétyle sur l'aldéhyde anisique. Ayant chauffé un mélange, en quantités équivalentes, de ces corps à 150 degrés, il a obtenu, comme produit principal de la réaction, un corps noir qu'il désigne sous le nom d'*anishumine*, et dont la composition répond à la formule $C^{18}H^{14}O^3$, et, comme produit accessoire, une certaine quantité d'acide anisique.

(¹) M. Staedeler ajoute la remarque suivante : la benzopinakone est très-voisine de l'hydrobenzoïne:

$$\begin{array}{l} C(C^6H^5)^2.OH \\ | \\ CH^2.OH \end{array} \qquad \begin{array}{l} C(C^6H^5)^2.OH \\ | \\ C(C^6H^5)^2.OH \end{array} \qquad \begin{array}{l} C(CH^3)^2.OH \\ | \\ C(CH^3)^2.OH \end{array}$$

Hydrobenzoïne. Benzopinakone. Pinakone.

Comme l'hydrobenzoïne et l'hydranisoïne, les pinakones perdent de l'eau lorsqu'on les chauffe avec des acides étendus, et se convertissent en pinakoline et benzopinakoline:

$$O\left\{\begin{array}{l} C(CH^3)^2 \\ | \\ C(CH^3)^2 \end{array}\right. \qquad O\left\{\begin{array}{l} C(C^6H^5)^2 \\ | \\ C(C^6H^5)^2 \end{array}\right.$$

Pinakoline. Benzopinakoline.

REVUE

DES

TRAVAUX DE PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER;

PAR M. BERTIN,

Maître de conférences à l'École Normale.

I. — CHALEUR.

1. Sur l'émission, l'absorption et la réflexion des rayons de chaleur à basse température; par M. Magnus (1).

M. Magnus vient de publier intégralement le Mémoire dont il n'avait fait connaître jusqu'ici que les conclusions. Ces conclusions ont été annoncées dans cette *Revue* à mesure qu'elles ont paru (2). Aujourd'hui, il me paraît utile de donner le tableau complet des expériences de l'auteur sur l'émission et l'absorption, afin de fournir des bases à la discussion qu'elles ne peuvent manquer de faire naître.

Le résultat le plus saillant des expériences de M. Magnus est la démonstration de la faible diathermanéité du sel gemme pour certaines sources de chaleur et de ses variations avec l'épaisseur. Ce résultat est en contradiction formelle avec les croyances admises jusqu'ici sur ce point particulier de la chaleur rayonnante.

Melloni avait établi, par de nombreuses expériences, que le sel gemme transmettait toujours 92 pour 100 de toute espèce de chaleur et sous toutes les épaisseurs; la perte de 8 pour 100 étant due à la réflexion sur les deux faces, le sel gemme fut regardé comme parfaitement diathermane. Un grand nombre d'expérimentateurs confirmèrent cette proposition, qui est aujourd'hui enseignée partout.

(1) *Mémoires de l'Académie de Berlin*, 1869.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XV, p. 470, et t. XVIII, p. 434 et 435.

CORPS DIATHERMANES.	La source de chaleur à 150 degrés étant :						
	SEL GEMME			SYLVINE	FLUORINE	CHLORURE	BROMURE
	pur, épaisseur 3mm,	impur, épaisseur 15mm,	pur, épaisseur 18mm,	pure, épaisseur 3-4mm,	pure, épaisseur 3mm,8,	d'argent, épaisseur 2mm,5,	d'argent, épaisseur 1mm,
L'air transmet	100	100	100	100	100	100	100
Le sel gemme, épaiss. 1mm	53,2	68,1	54,4	"	"	"	"
» » 2	41,6	61,2	51,5	61,4	80,5	71,6	70,6
» » 5	30,5	50,6	43,3	"	"	"	"
» » 20	20,0	40,4	24,1	59,2	70,8	72,1	73,3
» » 80	20,9	39,4	16,6	"	"	"	"
La sylvine, » 3	55,16	71,4	62,5	49,6	88,9	73,7	66,2
» » 10	44,0	"	"	"	"	"	"
» » 20	36,5	56,7	45,6	28,4	85,1	65,2	60,9
La Fluorine, » 2,8	8,3	18,3	3,5	58,7	19,2	51,6	53,1
» » 10	8,3	16,3	3,5	54,5	9,1	43,6	48,3
Le chlorure d'argent, 0,6	64,0	62	61,4	62,5	67,8	59,3	53,9
» » 3	47,4	47,4	49,1	36,7	54,6	41,3	37,0
Le bromure d'argent, 0,3	68,8	68	66,7	70,5	72,2	69,4	65,3
» » 2,75	15,3	44,4	41,7	43,7	45,1	41,8	37,5
Le sélénium, » 2,5	13,3	15	16,9	9,5	21,3	13,7	10,9

A la vérité, MM. de la Provostaye et Desains constatèrent dans le sel gemme une absorption sensible, et d'autant plus grande, que la source de chaleur avait une température plus basse, le sel gemme transmettant 91 pour 100 de la chaleur d'une lampe, et seulement 83 pour 100 de celle qui venait d'un cube à 100 degrés. Mais on voit que la différence signalée était peu considérable.

Suivant M. Magnus, les plaques de sel gemme aussi diathermanes sont très-rares. Dans une première Note insérée dans ces *Annales* (1), il n'attribue au sel gemme qu'une transmission de 0,79 pour la chaleur de la lampe Locatelli et de 0,72 pour celle du cube d'eau chaude. Il est vrai que ses plaques avaient 26 millimètres d'épaisseur, tandis que celles de Melloni étaient en général beaucoup plus minces. Ce ne serait pas une difficulté si la loi de l'indépendance de la transmission et de l'épaisseur était bien démontrée, mais là est la question.

Les expériences récentes de M. Magnus ne laissent plus rien subsister de ce que nous avons enseigné sur les propriétés diathermanes du sel gemme. On y voit clairement que cette substance n'est pas plus diathermane qu'une autre, pour certaines sources de chaleur, et particulièrement pour la chaleur émise par une plaque de la même substance; on y voit aussi que sa diathermanéité n'est pas constante, mais qu'elle varie avec la nature du flux calorifique; on y reconnaît enfin que la chaleur transmise varie avec l'épaisseur, comme dans tous les autres corps.

2. **Sur la diathermansie du sel gemme et de la sylvine; par M. Knoblauch** (2).

L'auteur s'élève contre les conclusions de M. Magnus, relatives au sel gemme. Il rappelle l'opinion de Melloni, les expériences qui l'ont établie, et celles plus nombreuses encore qui l'ont confirmée, et comme il ne connaît pas encore les résultats numériques obtenus par M. Magnus, il cherche à les contrôler par d'autres expériences faites dans des conditions analogues. Il a pris pour sources de chaleur six plaques diathermanes chauffées à 150 degrés, deux sels gemmes purs de différentes dimensions, deux sels

(1) T. XV, p. 470.
(2) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXIX, p. 150-157.

gemmes avec anhydrite, une sylvine pure et une sylvine avec carnalite; il a en outre essayé une septième source, la lampe d'Argant. La chaleur émanée de ces sept sources était d'abord reçue directement sur la pile de manière que le galvanomètre marquât 20 degrés; en interposant alors une plaque de sel gemme ou de sylvine de 5 millimètres d'épaisseur, la déviation est tombée seulement à 18 degrés, les deux plaques transmettant toujours 90 pour 100 de la chaleur incidente quelle qu'elle fût.

Il est impossible de rencontrer dans la science des expériences plus contradictoires que celles des deux physiciens allemands : il faut attendre maintenant que la raison de cette divergence nous soit expliquée.

3. **Influence du poli sur le pouvoir émissif; par M. Magnus** (1).

Leslie croyait que le dépolissage des surfaces augmente le pouvoir émissif des corps.

Melloni a montré que cette loi n'était pas générale. Elle n'est d'abord pas applicable aux corps incompressibles, comme le jais, l'ivoire, etc. : ces corps ont le même pouvoir émissif quand ils sont rayés que lorsqu'ils sont polis. Il en est de même des métaux homogènes tels qu'on les obtient en les fondant et les laissant refroidir lentement; leur pouvoir émissif est indépendant du degré de poli de leur surface. La loi de Leslie n'est applicable qu'aux métaux écrouis, et voici pourquoi : dans ces métaux la couche superficielle est comprimée par le laminage, le martelage, etc.; elle n'est pas la même que les couches profondes; quand on raye la surface on met à nu ces couches intérieures moins denses, et quand on compare ensuite les pouvoirs émissifs des deux plaques, l'une rayée, l'autre polie, on compare en réalité deux métaux de densité différente. C'est alors le métal le moins dense, c'est-à-dire le métal rayé, qui a le plus grand pouvoir émissif (2).

Ces idées trouvent leur confirmation dans une expérience de M. Knoblauch (3), qui, ayant recouvert d'un même dépôt galva-

---

(1) *Montatsbericht de Berlin*, octobre 1869. — *Archives de Genève*, t. XXXVII, p. 64.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. VII, p. 238.

(3) *Annales de Poggendorff*, t. XLV, p. 57.

nique deux plaques de cuivre, l'une rayée et l'autre polie, a vu les pouvoirs émissifs de ces deux lames, d'abord très-différents, redevenir les mêmes dès que le dépôt galvanique avait rendu la la même densité à leurs surfaces.

M. Magnus vient attaquer toutes ces conclusions. Le seul corps sur lequel il ait expérimenté est le platine; il a éliminé tous les autres, à cause de la facilité avec laquelle leur surface peut être altérée.

Il a vu dabord qu'une lame de platine a le même pouvoir émissif quand elle est fortement écrouie que lorsqu'elle est recuite avec le plus grand soin.

Cette lame, passée entre deux cylindres de laminoir, dont l'un était lisse et l'autre finement rayé, avait le même pouvoir émissif sur ses deux faces.

En dépolissant avec du papier à l'émeri fin une feuille de platine recuite, on peut, au contraire, doubler son pouvoir émissif.

Enfin, en la recouvrant de mousse de platine, on peut rendre son pouvoir émissif sept fois plus grand. Il en est de même pour le sel gemme recouvert de poussière de la même substance.

Ainsi, d'une part, un changement notable dans la densité superficielle du platine ne produit aucun changement dans son pouvoir émissif, et, d'autre part, un changement notable dans le pouvoir émissif peut être produit sans aucun changement dans la densité superficielle. On doit en conclure qu'il n'y a aucune relation de causalité entre ces deux éléments. Il est plus naturel d'admettre que l'effet des aspérités superficielles est dû au changement qu'elles doivent apporter nécessairement dans la proportion suivant laquelle les rayons de chaleur sortent du corps ou sont réfléchis dans son intérieur, le mécanisme de ces changements nous étant d'ailleurs complétement inconnu.

4. Diathermansie d'une série de substances pour la chaleur obscure; par M. C. Schultz-Sellack (1).

La chaleur obscure est, en général, bien moins transmissible que

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXIX, p. 182-188. — Ce travail a été exécuté, comme les précédents de M. Schultz, dans le laboratoire de M. Magnus. (*Voir* les *Revues* précédentes.)

la chaleur lumineuse; les rayons émis par le noir de fumée à 100 degrés sont absorbés si énergiquement, qu'on peut considérer la plupart des corps comme athermanes pour cette espèce de chaleur. Quelques substances cependant font exception; ce sont : le sel gemme, la fluorine et le soufre, d'après Melloni; le brome et la dissolution d'iode dans le sulfure de carbone, d'après Tyndall; la sylvine, d'après Magnus; et probablement le bichlorure de carbone, d'après Barrett.

M. Schultz a étendu beaucoup cette liste, il a fait voir que la propriété de transmettre les rayons à basse température appartient à *tous les chlorures*, *aux bromures*, *aux iodures et à quelques sulfures*. Voici le tableau des expériences qu'il rapporte à l'appui de cette loi :

Corps diathermanes.	Épaisseurs.	Chaleur transmise. Noir de fumée à 100°.	Chaleur transmise. Flamme du gaz.
Air	»	100	100
Chlorure d'argent, AgCl	3^{mm}	46	30
Bromure d'argent, AgBr	3	45	42
Bromure de potassium, KBr	3	16	13
Iodure de potassium KI	3	11	10
Cryolite, $Al^2Na^6Fl^{12}$	10	7	23
Blende, ZnS	5	29	23
Sulfure d'arsenic avec soufre, As^2S^2	0,8	21	26
»	3	8	12
Sélénium vitreux	0,4	50	36
»	3	16	5

Les chlorures et bromures d'argent étaient obtenus en plaques en les fondant dans un courant de chlore ou de brome et les comprimant entre deux lames de verre. C'est par un procédé semblable que l'on se procurait des plaques de bromure et d'iodure de potassium et des lames de sélénium. Une plaque de sélénium de 1 millimètre ne laisse plus passer de la lumière solaire que l'extrême rouge; une plaque de 2 millimètres serait déjà complétement opaque, et cependant nous voyons cette substance être encore diathermane sous une épaisseur de 3 millimètres. Elle est

même, chose étrange, plus diathermane pour la chaleur obscure que pour la chaleur lumineuse: propriété que l'on retrouve à un moindre degré dans plusieurs des substances du tableau.

L'auteur a encore expérimenté sur des liquides appartenant à la même catégorie de corps, tels que les suivants :

Substances diathermanes.	Chaleur transmise. Noir de fumée à 100°.	Chaleur transmise. Flamme du gaz.
Air	100	100
Chlorure d'étain, $SnCl^4$	44	80
Clorure de soufre, SCl^2	41	95
Sulfure de carbone, CS^2	50	51
Phosphore dans le sulfure de carbone	52	57
Iodure d'étain, SnI^4, dans le sulfure de carbone.	44	47
Trichlorure de carbone, C^2Cl^6, dans le sulfure de carbone	5	38
Chloroforme, $CHCl^3$	2	30
Chlorure d'éthylène, $C^2H^4Cl^2$	0	12
Iodure d'éthyle, C^2H^5I	0	12

La propriété de transmettre la chaleur obscure n'est donc pas aussi exceptionnelle qu'on le croyait. On peut dire qu'en général elle appartient à tous les composés haloïdes des radicaux simples, mais qu'elle disparaît quand les radicaux sont composés.

5. **Sur les retards d'ébullition** (troisième Mémoire); **par M. Krebs** (1).

Les premières recherches sur l'eau surchauffée remontent à Deluc : il a fait voir que l'eau privée d'air pouvait être chauffée jusqu'à 112 degrés sans bouillir, sous la pression atmosphérique (2).

En 1846, les beaux travaux de M. Donny ont étendu nos connaissances sur ce sujet. En opérant sur des marteaux d'eau, c'est-à-dire sur des tubes contenant de l'eau privée d'air, il a pu porter

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXVIII, p. 439-449.
(2) Introduction à la *Physique terrestre*; 1803.

la température jusqu'à 135 degrés sans provoquer l'ébullition ([1]).

On attribuait ces retards à la cohésion du liquide, et on croyait qu'ils ne pouvaient être observés que dans des liquides bien privés d'air. M. Dufour a montré, plus tard ([2]), que cette condition n'était pas nécessaire et qu'il suffisait que le liquide fût soustrait au contact des corps solides. Des globules d'eau en suspension dans l'huile peuvent rester liquides entre — 20 et + 178 degrés, la surfusion et la surchauffe se produisant également dans ces circonstances; mais le contact d'un corps solide, ou un choc, un ébranlement, ou le dégagement de gaz par un courant, provoquent subitement le changement d'état.

Dans ces conditions, l'ébullition qui se produit brusquement est toujours tumultueuse et souvent accompagnée d'explosion; et c'est là, suivant M. Dufour, une cause assez fréquente des explosions des chaudières à vapeur. M. Krebs, qui a déjà publié deux Mémoires sur les retards d'ébullition ([3]), s'est proposé, dans celui-ci, de faire naître ces explosions par plusieurs dispositions expérimentales qui peuvent être reproduites dans les cours. Il décrit, dans ce but, trois appareils, dont voici le plus simple.

Un ballon, préalablement lavé à l'eau acidulée et contenant de l'eau qui a déjà bouilli plusieurs fois, communique avec un second ballon vide par un tube deux fois recourbé qui descend jusqu'au fond de celui-ci. Ce second ballon, qui sert de condenseur, porte à la partie supérieure un tube recourbé ayant une longue branche verticale descendante. Quand on fait bouillir l'eau du premier ballon, la vapeur se condense dans le second, et finit par s'échapper par l'extrémité de ce tube. En ce moment on plonge cette extrémité dans une éprouvette pleine de mercure, et l'on éteint le feu. La vapeur continue à se condenser dans le second ballon, le mercure monte dans le tube jusqu'à plus de 7 dixièmes d'atmosphère, et cependant l'eau du premier ballon ne descend pas au-dessous de 80 degrés. On a donc de l'eau à 80 degrés sous une pression de 3 dixièmes d'atmosphère. Si alors on refroidit le ballon con-

---

([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XVI, p. 167; 1846.

([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVIII, p. 378; 1863.

([3]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVII, p. 478.

denseur, il se produit, dans cette eau, une ébullition tumultueuse, le plus souvent accompagnée d'explosion.

6. Sur la conductibilité des corps organisés par la chaleur; par M. B. Greiss (1).

M. Greiss a simplement appliqué le procédé de Senarmont à l'étude de la conductibilité d'un grand nombre de corps organisés. Une couche de cire déposée à la surface de ces corps et chauffée en un de ses points, se fondait tout autour de ce point, et le contour de la surface fondue était toujours ou un cercle ou une ellipse. Dans le cas du bois, par exemple, c'était un cercle sur la section transversale, et une ellipse dont le grand axe était parallèle aux fibres, sur la section longitudinale.

II. — Électricité.

7. Sur le déplacement de la lueur négative dans le vide; par M. Poggendorff (2).

A propos de l'analyse spectrale de la lueur négative faite par M. Seguin (3), M. Poggendorff rappelle une expérience qu'il a décrite, en 1861, dans le *Bulletin de l'Académie de Berlin*, p. 355.

Il faisait passer la décharge d'une bobine d'induction à travers deux fils de platine très-fins, placés en regard l'un de l'autre. Ces fils avaient $\frac{1}{30}$ de millimètre de diamètre, leurs extrémités étaient à 1 millimètre de distance. Le fil positif avait $\frac{1}{2}$ pouce de longueur, le fil négatif était trois fois plus long et s'enroulait une fois autour du réservoir cylindrique d'un thermomètre placé à peu près à 1 pouce de son extrémité. Ces fils étaient attachés à deux autres fils épais, du même métal, fixés eux-mêmes à deux tiges de cuivre qui leur amenaient le courant de la bobine : ils étaient placés sous une cloche dans laquelle on pouvait faire le vide.

A la pression ordinaire la lumière apparaît aux deux pôles, le fil négatif rougit sur une petite longueur, et une lueur bleue de

---

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXIX, p. 174-178.

(2) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXVIII, p. 642-644.

(3) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXVIII, p. 1322 et 1554; 1869.

peu d'étendue le recouvre au delà de la partie incandescente. C'est le phénomène ordinaire, qui sert à reconnaître le pôle négatif. Le thermomètre, qui est à 1 pouce de l'extrémité rougie, reste stationnaire.

Quand on fait le vide et que la pression n'est plus que de 7 pouces (189 millimètres), le pôle négatif cesse de rougir, la lueur bleue s'étend sur le fil, en s'approchant du thermomètre, mais, tant qu'elle ne l'a pas atteint, la température reste stationnaire.

A mesure que le vide devient plus parfait, la lueur s'étend sur le thermomètre et l'échauffe de plus en plus. Sous la pression de 1 pouce (27 millimètres), le thermomètre est complétement entouré par un fil bleu, et la température monte de 20 degrés dans une minute.

En continuant à faire le vide on voit la lueur s'étendre au delà du thermomètre sur les conducteurs, et l'échauffement devient de plus en plus faible. Sous la pression de 13 millimètres, le thermomètre ne monte plus que de 13°,5 dans une minute; sous la pression de 2 millimètres il ne s'échauffe que de 3 degrés, et seulement de $\frac{1}{2}$ degré sous la pression de 1 millimètre.

A cette pression la lueur bleue a envahi les conducteurs épais, et presque complétement abandonné le fil même de platine, qui est à peine phosphorescent; son extrémité seule est éclairée par l'étincelle qui part du pôle positif.

En laissant rentrer l'air, les mêmes phénomènes se reproduisent en sens inverse.

On doit conclure de là que, dans un vide de plus en plus parfait, le maximum de chaleur et de lumière sur le fil négatif s'éloigne de plus en plus de son extrémité.

8. **Sur une simplication de la machine de Holtz; par M. Poggendorff** (1).

Le nouveau Mémoire de M Poggendorff contient deux observations, du plus haut intérêt, sur le rôle des armatures et des fenêtres dans la machine de Holtz ordinaire.

---

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXIX, p. 158-169.

L'auteur avoue n'avoir jamais bien compris pourquoi M. Holtz a tenu absolument à percer de fenêtres le plateau fixe de son appareil. Il s'est demandé si ces fenêtres étaient bien réellement nécessaires, et, pour le savoir, il a consulté l'expérience. L'expérience lui a répondu que la machine marchait tout aussi bien quand on bouchait les fenêtres avec une lame de verre ou une plaque d'ébonite (caoutchouc durci). Donc, première conclusion : les fenêtres du plateau fixe de la machine de Holtz sont inutiles et peuvent être supprimées.

Mais si on les supprime, comment disposera-t-on les armatures qui sont en ce moment logées dans les ouvertures du plateau fixe? Pour répondre à cette question, il faut se rendre un compte exact du rôle de ces pièces dans le jeu de la machine. On sait que les armatures sont en fort papier verni et qu'elles se composent de deux parties : la *base*, collée sur le disque au bord de la fenêtre, et la *dent*, ou la pointe qui s'avance librement dans l'ouverture de cette fenêtre. Les divers rayons du disque tournant passent successivement devant l'armature en allant de la pointe à la base, et il n'est pas difficile de reconnaître que, pendant la rotation, l'armature est polarisée, c'est-à-dire électrisée en sens contraire à ses deux extrémités, quoiqu'on ne lui ait fourni directement qu'une seule espèce d'électricité. Ainsi on amorce habituellement la machine en touchant l'une des armatures avec une plaque d'ébonite frottée, on ne lui communique donc que du fluide négatif, et néanmoins, pendant la rotation du disque, la pointe donne de l'électricité positive, tandis que la base de l'armature est électrisée négativement. Au contraire, si l'on verse par un des peignes métalliques du fluide négatif sur le plateau tournant, l'armature qui est en face sera électrisée positivement à sa base, tandis que sa pointe donnera de l'électricité négative.

Il faut conclure de là que le papier de l'armature, même quand il est verni, doit être conducteur de l'électricité, et qu'on ne pourrait pas le remplacer par un corps isolant. Ainsi les armatures en mica ne donnent rien; des armatures en étain, au contraire, donnent un bon effet, mais la tension de la machine devient plus faible, parce que l'étain est trop conducteur. Il faut un demi-conducteur, et c'est vraiment une chance que M. Holtz soit tombé

du premier coup sur un demi-conducteur comme le papier, qui paraît, jusqu'ici, ne pouvoir être remplacé par aucun autre.

La polarisation de l'armature ne permet plus de la comparer au gâteau de l'électrophore. Elle rend compte aussi de l'utilité des fenêtres pour permettre la communication de la dent avec la partie extérieure de la base, et elle nous fait voir que nous ne pouvons supprimer les fenêtres qu'à la condition d'établir autrement cette communication. Or cette condition n'est pas difficile à remplir, il suffit de percer, dans le plateau fixe, un trou (d'environ 18 millimètres), de fermer ce trou avec un disque de liége, et de coller contre ce disque la base de l'armature à l'extérieur du plateau, et la dent ou la languette pointue à l'intérieur. La machine fonctionne alors aussi bien que les machines à fenêtres. Cette simplification dans la construction est un grand perfectionnement apporté à la machine de Holtz, car le découpage des fenêtres dans le disque de verre est une opération délicate, qui ne réussit pas toujours et qui augmente notablement le prix de l'appareil.

Avec les nouveaux plateaux, il est facile de s'assurer qu'il est nécessaire de mettre la base de l'armature sur la face extérieure et la dent à l'intérieur; car en retournant le plateau, on arrête la production de l'électricité. On reconnaît aussi que les deux parties de l'armature sont également indispensables; car en supprimant l'une ou l'autre, la machine ne fonctionne plus.

Le Mémoire de M. Poggendorff contient encore plusieurs observations de détail sur la machine de M. Holtz, mais elles offrent moins d'intérêt que les précédentes.

III. — Galvanisme.

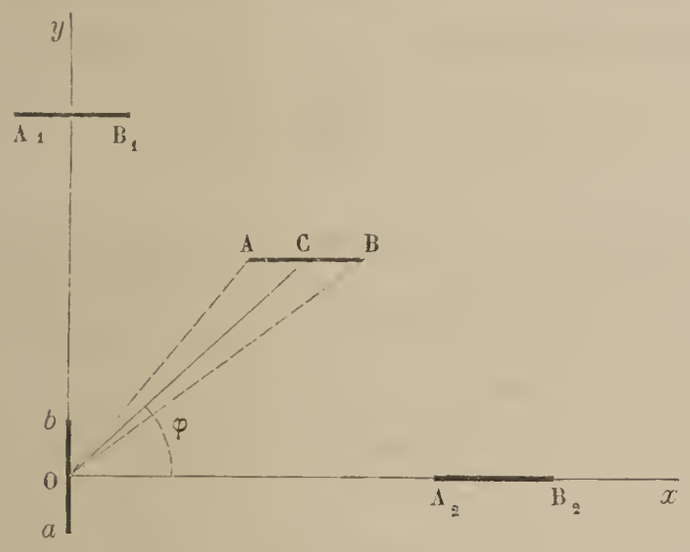
Nombre de Mémoires sur le galvanisme reposent sur la connaissance de certaines méthodes de calcul et d'observation, qui sont plus connues à l'étranger que chez nous. Pour que l'analyse de ces Mémoires puisse être comprise, je crois indispensable de donner quelques explications sur ces méthodes, et c'est ce que je vais faire dans les quatre articles suivants.

9. Actions réciproques des aimants et mesure absolue des forces magnétiques; par Gauss [1].

Un aimant peut être considéré comme constitué par deux quantités de magnétisme μ concentrées à ses deux pôles, dont la distance est égale à l. Nous n'avons aucune méthode pour déterminer séparément μ et l; mais nous pouvons déterminer leur produit μl qu'on appelle le *moment magnétique*, et qui entre seul dans tous les calculs.

Considérons d'abord l'action d'un aimant infiniment petit AB, sur une quantité μ' de magnétisme concentrée au point O (*fig.* 1).

Fig. 1.



Menons par ce point deux axes rectangulaires, celui des x étant parallèle à l'axe de l'aimant. Si r est la distance AO, l'action du point A sur le point O sera, d'après la loi de Coulomb,

$$\frac{\mu\mu'}{r^2}.$$

Cette force, dirigée suivant la ligne AO, se décompose en deux X′ et Y′ dirigées suivant les deux axes, et si l'on appelle x et y les

---

[1] Gauss, *Intensitas vis magneticæ terrestris ad mensuram absolutam revocata*. Nouveaux Mémoires de Gœttingue, t. VIII; 1832. — *Œuvres de Gauss*, t. V, p. 81-118.

coordonnées du point A, on aura

$$X' = \frac{\mu\mu'}{r^2}\,\frac{x}{r} = \frac{\mu\mu' x}{r^3},$$

$$Y' = \frac{\mu\mu'}{r^2}\,\frac{y}{r} = \frac{\mu\mu' y}{r^3}.$$

L'action du point B sur le même point O aura de même pour composantes :

$$X'' = X' + dX',$$

$$Y'' = Y' + dY'.$$

Les pôles A et B étant de natures contraires, les forces émanées de ces pôles seront l'une attractive et l'autre répulsive ; leurs composantes seront donc de signes contraires, et les résultantes suivant chaque axe seront

$$X = X'' - X' = dX',$$

$$Y = Y'' - Y' = dY'.$$

En passant de A en B, y reste constant, x augmente seul de dx ; r augmente de dr ; mais comme $r^2 = x^2 + y^2$, $dr = \frac{x}{r}\,dx$, de sorte que la différentiation donne

$$X = \frac{\mu'\mu\,dx}{r^3}\left(1 - 3\,\frac{x^2}{r^2}\right),$$

$$Y = -\frac{3\,\mu'\mu\,dx}{r^3}\,\frac{x}{r}\,\frac{y}{r}.$$

Mais le produit $\mu\,dx$ est précisément le moment magnétique de l'aimant AB, nous le désignerons par M. Si l'on désigne par φ l'angle AOx ou, ce qui est la même chose, l'angle COx, on a $\frac{x}{r} = \cos\varphi$, $\frac{y}{r} = \sin\varphi$, et l'expression des deux forces devient

$$X = \frac{M\mu'}{r^3}(1 - 3\cos^2\varphi),$$

$$Y = -\frac{3\,M\mu'}{r^3}\sin\varphi\cos\varphi.$$

L'action de l'aimant sur le point O sera la résultante des deux forces X et Y, cette résultante F est égale à $\sqrt{X^2 + Y^2}$, et elle fait,

avec l'axe des x ou avec l'axe de l'aimant un angle θ dont la tangente est égale à $\frac{Y}{X}$, ce qui donne

$$F = \frac{M\mu'}{r^3}\sqrt{1 + 3\cos^2\varphi},$$

$$\operatorname{tang}\theta = -\frac{3\sin\varphi\cos\varphi}{1 - 3\cos^2\varphi}.$$

Il y a deux positions singulières de l'aimant AB; ce sont celles qui annulent la composante Y perpendiculaire à l'aimant pour ne laisser subsister que la force X parallèle à l'aimant. La première position est A_1B_1, $\varphi = 90^\circ$, ce qui donne

$$F_1 = \frac{M\mu'}{r^3}, \quad \theta = 0.$$

Dans la 2e position A_2B_2, $\varphi = 0$, et l'on a

$$F_2 = \frac{2M\mu'}{r^3}, \quad \theta = 0.$$

Si, au lieu d'un molécule magnétique, nous avons en O un aimant infiniment petit ab, dont la longueur soit l' et le moment $\mu' l' = m$, le barreau AB dans ses deux positions singulières agira sur ab par un couple dont les forces seront $F_1\mu'$ ou $F_2\mu'$ et le bras de levier l' ; son moment sera donc $F_1\mu' l'$ ou $F_2\mu' l'$, c'est-à-dire

$$M_1 = \frac{Mm}{r^3} \quad \text{dans la 1re position} \quad A_1B_1,$$

$$M_2 = \frac{2Mm}{r^3} \quad \text{dans la 2e position} \quad A_2B_2.$$

Ainsi, dans les deux positions singulières, le moment de l'action d'un barreau fixe AB sur un barreau mobile ab est égal au produit des moments des deux barreaux divisé par le cube des distances de leurs centres. Cette loi est une conséquence de celle de Coulomb et peut lui servir de vérification.

Si le barreau mobile ab est d'abord en équilibre dans le méridien magnétique, le barreau fixe AB le déviera d'un angle infiniment petit α. En désignant par T l'action horizontale de la terre sur l'unité de magnétisme, elle sera $T\mu'$ sur chacun des pôles du

barreau ab, et son moment sera $T\mu' l' \sin\alpha = Tm \sin\alpha$, quand le barreau est dévié de l'angle α. D'autre part, les pôles du barreau mobile n'étant qu'infiniment peu déplacés, les forces F_1 ou F_2 qui agissent sur ces pôles resteront constantes d'intensité et de direction, et le moment de l'action du barreau fixe sur le barreau mobile sera égal à M_1 ou M_2 multiplié par $\cos\alpha$. Il y aura donc équilibre si

$$\frac{Mm}{r^3}\cos\alpha_1 = Tm\sin\alpha_1, \quad \text{ou si} \quad r^3 \operatorname{tang}\alpha_1 = \frac{M}{T} \quad (1^{re}\text{ position}),$$

et si

$$2\frac{Mm}{r^3}\cos\alpha_2 = Tm\sin\alpha_2, \quad \text{ou si} \quad r^3 \operatorname{tang}\alpha_2 = \frac{2M}{T} \quad (2^{e}\text{ position}).$$

Tels sont les deux cas d'équilibre choisis par Gauss. Il semble, au premier abord, que la condition infinitésimale des aimants enlève toute utilité pratique à ces considérations purement théoriques; mais le principe de la continuité intervient ici comme partout, et on va voir que la loi des aimants infiniment petits n'est pas difficile à étendre à l'action des aimants finis.

Supposons en effet que nous opérions sur des aimants ordinaires : ab est une boussole ou un barreau aimanté horizontal en équilibre dans le méridien magnétique, et AB est un autre barreau placé dans une direction perpendiculaire au méridien magnétique, soit dans la première position, soit dans la seconde, assez loin cependant pour que la distance r des centres des barreaux soit grande par rapport à leur longueur; le barreau mobile subira une déviation α qui, sans être grande, sera cependant mesurable avec une grande précision par la méthode de la réflexion. En faisant varier r, α variera aussi, et on ne trouvera pas que $r^3 \operatorname{tang}\alpha$ soit constant; mais on pourra le représenter par une formule empirique à deux termes de la forme suivante :

$$r^3 \operatorname{tang}\alpha_1 = A_1 + \frac{B_1}{r^2} \quad (1^{re}\text{ position}),$$

$$r^3 \operatorname{tang}\alpha_2 = A_2 + \frac{B_2}{r^2} \quad (2^{e}\text{ position})\ (^1).$$

---

(1) Ces formules représentent encore les observations, même pour de

Les constantes A et B pourraient se déduire de deux observations seulement; mais il est clair qu'on en fera plusieurs pour se mettre à l'abri des erreurs accidentelles; A_1 et A_2 seront des moyennes déduites du plus grand nombre d'expériences possible. Or ces moyennes représentent précisément la valeur vers laquelle tendent les produits $r^3 \tang \alpha_1$ et $r^3 \tang \alpha_2$ lorsque r tend vers l'infini, ou, ce qui revient au même, les valeurs de ces produits pour des aimants infiniment petits. On trouve aussi que A_2 est sensiblement le double de A_1 et en prenant la moyenne de A_1 et de $\frac{1}{2} A_2$, on a une valeur de A qui est justement la valeur limite de $r^3 \tang \alpha_1$, c'est-à-dire $\frac{M}{T}$; on peut donc poser

$$\frac{M}{T} = A. \tag{1}$$

Telle est l'équation de Gauss, qui a fait faire un si grand progrès à la mesure des forces magnétiques. Jusque-là, en effet, on ne connaissait que l'équation de Coulomb, qui se déduit de la théorie du pendule magnétique. En appelant K le moment d'inertie de ce pendule, et t la durée de l'oscillation, on sait que

$$MT = \pi^2 \frac{K}{t^2}. \tag{2}$$

Ces deux équations permettent maintenant de déterminer séparément M et T, ce qui était impossible tant qu'on ne connaissait que la seconde. Les valeurs numériques de M et de T dépendront des unités choisies pour mesurer les longueurs, les masses et les temps, l'unité de force étant nécessairement celle qui communique à l'unité de masse une accélération égale à l'unité de longueur dans l'unité de temps. Pour que les nombres qui expriment T ne soient pas trop grands, Gauss a choisi pour unité de longueur le millimètre, pour unité de masse celle d'un milligramme, et pour unité de temps la seconde. La valeur de K s'obtiendra donc en mesurant les dimensions du barreau en millimètres, et en divisant son poids, exprimé en milligrammes, par $g = 9808,8$.

---

grandes valeurs de la déviation, comme dans les expériences de Weber. (*Résultats des observations magnétiques de* 1836, p. 63.)

Les premières observations faites par cette méthode sont encore dues à Gauss. Son Mémoire contient dix déterminations de T faites à Göttingue en 1832. Cette force s'est montrée constamment variable, comme les autres éléments du magnétisme terrestre. A Göttingue, par exemple, elle était :

En juillet 1832..... 1,7826 (Gauss),
En juillet 1869..... 1,8412 (Kohlrausch) [1].

D'après la formule empirique de ses variations, le minimum a eu lieu probablement en 1817, bien avant les recherches de Gauss.

A Paris, les résultats des observations magnétiques sont consignés dans les *Annales de l'Observatoire impérial*. Le dernier volume est de 1866 : l'intensité horizontale a été toute cette année-là supérieure à 1,9, et l'intensité totale $\frac{T}{\cos i}$ un peu plus grande que 4,7.

10. Mesure absolue des courants. Boussole des tangentes.

Il y a de graves inconvénients à mesurer l'intensité des courants d'une manière arbitraire, comme on l'a fait trop souvent; les mesures ne sont alors comparables ni entre elles ni avec celles des autres forces naturelles. Il est donc indispensable d'introduire les unités absolues dans la détermination des courants comme dans celle des forces magnétiques. Ce but sera atteint si l'on détermine convenablement le coefficient de la boussole des tangentes.

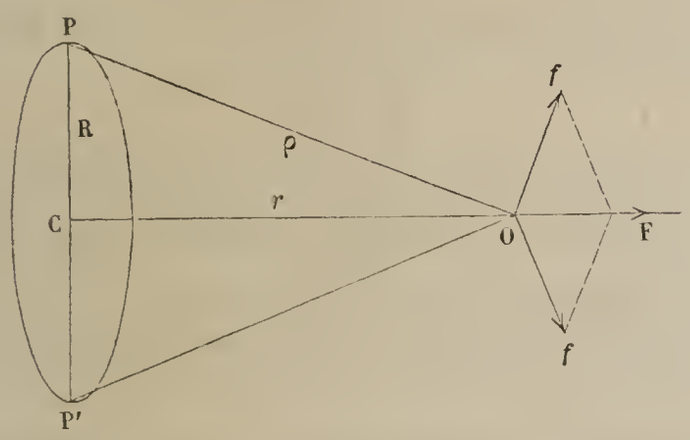
Cherchons quelle est l'action d'un courant circulaire sur une molécule magnétique placée sur l'axe de ce courant en un point quelconque (*fig.* 2). L'élément ds, qui est en P, exerce sur la masse magnétique μ, qui est en O, une force normale au plan Ods, et égale à $\frac{\mu I ds}{\rho^2}$, ρ étant la distance PO. A l'autre extrémité du diamètre CP, l'élément qui est en P' produit une force symétrique de la première par rapport à l'axe, de sorte que la résultante des

---

[1] *Annales de Poggendorff*, t. CXXXVIII, p. 173.

deux forces est dirigée suivant l'axe et égale à $\frac{2\mu I ds R}{\rho^3}$, R étant le rayon du circuit. Si l'on veut avoir l'action de tout le courant

Fig. 2.



circulaire, il faut intégrer cette expression de o à πR, ce qui donne pour la force totale

$$F = \frac{2\mu I \pi R^2}{\rho^3}.$$

Remarquons que $\pi R^2 = S$, surface embrassée par le courant circulaire, et que $\rho^2 = R^2 + r^2$, en appelant r la distance du point O au centre du cercle, de sorte que l'expression de la force devient

$$F = \frac{2 IS\mu}{(R^2 + r^2)^{\frac{3}{2}}}.$$

Si le courant est infiniment petit, R tend vers zéro, et la force devient à la limite

$$F_2 = \frac{2 IS\mu}{r^3}.$$

Si au lieu d'une masse magnétique isolée, nous avons en O un petit aimant de moment m, il sera sollicité par un couple dont le moment sera

$$M_2 = \frac{2 SI m}{r^3}.$$

Mais si à la place du courant circulaire, nous avions un barreau aimanté de moment M perpendiculaire à son plan, nous serions précisément dans le second cas des aimants de Gauss, et nous

trouverions, pour le moment de l'action de l'aimant,

$$M_2 = \frac{2Mm}{r^3}.$$

Il pourrait se faire que les deux actions fussent égales, et alors il faudrait que l'on eût

$$SI = M,$$

ce qui nous montre d'abord qu'*un courant fermé infiniment petit peut être remplacé par un aimant infiniment petit normal à son plan, dont le moment* M *serait égal à* SI.

Mais si les forces sont égales, il faut les exprimer par les mêmes nombres, ce qui nous conduit à prendre pour *unité de courant, celui qui, parcourant un cercle de* 1 *millimètre carré, produit à distance le même effet qu'un petit aimant dirigé suivant son axe et dont le moment serait égal à l'unité.*

Voyons maintenant comment nous pourrons exprimer les intensités des courants au moyen de cette unité. Nous avons vu que notre courant circulaire produit sur le petit aimant placé en O un couple dont le moment est

$$\frac{2IS.m}{\rho^3}.$$

Supposons que le courant circulaire soit parallèle au méridien magnétique, l'aiguille aimantée qui est en O sera déviée d'un angle α par rapport au méridien magnétique, et si cette aiguille et l'angle α sont petits, il n'en résultera aucun changement appréciable dans la direction et la grandeur des forces émanées du courant; il s'établira d'ailleurs un équilibre entre les actions du courant et de la terre, comme dans la seconde position des aimants de Gauss, et l'on aura

$$\rho^3 \operatorname{tang} \alpha = \frac{2SI}{T}.$$

Cette équation n'est vraie que lorsque le point O est très-éloigné; à mesure que l'aiguille se rapproche du courant, l'équation est de moins en moins satisfaite, et quand l'aiguille vient à coïncider avec le centre du courant circulaire, ou quand $r = 0$ et $\rho = R$, il faut que le circuit ait un très-grand diamètre pour que

l'on soit autorisé à écrire

$$R^3 \operatorname{tang} \alpha = \frac{2SI}{T},$$

d'où

$$I = \frac{R^3 T}{2S} \operatorname{tang} \alpha.$$

Telle est l'équation approchée de la boussole des tangentes : S y désigne toute la surface embrassée par le courant, c'est-à-dire $n\pi R^2$, si le fil conducteur fait n tours sur le cadre du multiplicateur, ou simplement πR^2 si le circuit est formé par un anneau en cuivre, comme dans les boussoles ordinaires; et alors

$$(3) \qquad I = \frac{RT}{2\pi} \operatorname{tang} \alpha.$$

Si dans cette expression R est le rayon du cercle en millimètres, et T l'intensité horizontale de la terre en unités de Gauss, I sera l'intensité du courant en mesure absolue, c'est-à-dire l'intensité mesurée avec l'unité définie précédemment.

Mais n'oublions pas que l'équation de la boussole des tangentes ne nous donne qu'une mesure approchée de I au moyen de α. Despretz a le premier appelé l'attention sur cette imperfection et provoqué les recherches sur les corrections à apporter à la formule (1).

Dans le cas où l'aiguille aimantée n'est pas infiniment petite, le calcul de l'action du courant conduit à une série dont les termes ne contiennent que les puissances paires de la distance des pôles; en la désignant par l, et en se bornant aux termes qui contiennent l^2, on trouve, d'après Bravais (2),

$$I = \frac{\rho^3 T}{2S} \operatorname{tang} \alpha \left[1 + \frac{15 l^2 (R^2 - 4r^2)}{16 \rho^4} \sin^2 \alpha \right].$$

On voit d'abord que I est proportionnel à $\operatorname{tang} \alpha$, si $R = 2r$, comme

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXXV, p. 456; 1852.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVIII, p. 311; 1853.

dans la *boussole de Gaugain* [1], et que si l'aiguille aimantée est au centre du cercle comme dans la boussole ordinaire ($\rho = R$), on a

$$I = \frac{RT}{2\pi} \operatorname{tang}\alpha \left(1 + \frac{15}{16}\frac{l^2}{R^2}\sin^2\alpha\right).$$

Cette formule n'est pas tout à fait la même que celle de Blanchet et de la Provostaye, que Despretz rapporte dans son Mémoire et qu'il a vérifiée expérimentalement, savoir :

$$I = \frac{RT}{2\pi} \operatorname{tang}\alpha \left(1 - \frac{3}{16}\frac{l^2}{R^2} + \frac{15}{16}\frac{l^2}{R^2}\sin^2\alpha\right).$$

Il est probable qu'il s'est glissé une erreur dans le calcul de Bravais, car le même problème est traité de nouveau dans l'ouvrage de M. Feilitzsch sur l'Électrodynamique [2], et on arrive à la formule

$$I = \frac{\rho^3 T}{2S} \operatorname{tang}\alpha \left[1 - \frac{l^2(R^2 - 4r^2)}{16\rho^4}(3 - 15\sin^2\alpha)\right],$$

formule qui donne à la fois la boussole de Gaugain et la correction adoptée par Despretz.

Cette correction étant ainsi confirmée par la théorie comme elle l'était déjà par l'expérience, nous devons en tenir compte dans l'équation fondamentale de la boussole des tangentes appliquée aux angles très-petits, et écrire, pour le cas où l'intensité est proportionnelle à la tangente de la déviation,

$$I = \frac{RT}{2\pi}\left(1 - \frac{3}{16}\frac{l^2}{R^2}\right) \operatorname{tang}\alpha.$$

La correction de la boussole des tangentes n'est qu'approchée. J'ai indiqué, dans un Mémoire précédent, le moyen de s'en passer, en mettant le plan du courant à 45 degrés du méridien magnétique [3]. D'autre part, M. Weber prétend qu'elle est inutile toutes

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Science*, t. XXXVI, p. 191; 1853.

(2) *Encyclopédie de Physique* de KARSTEN, t. XIX, p. 65.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVI, p. 27.

les fois que la longueur de l'aiguille ne dépasse pas le quart ou le cinquième du diamètre du cercle ([1]); mais il me semble que cette règle ne doit s'appliquer qu'à de petites déviations, car elle est contredite par les expériences de Despretz, qui, en opérant sur trois boussoles dans lesquelles ce rapport était compris entre $\frac{1}{8}$ et $\frac{1}{15}$, a trouvé que la correction était nécessaire dans tous les cas.

Quoi qu'il en soit, on voit que la boussole des tangentes nous donne au moins d'une manière approchée le rapport $\frac{I}{T}$. Mais de la connaissance de ce rapport on ne peut conclure l'intensité I que si l'on a déterminé T, et la détermination de T qui est très-laborieuse doit être répétée souvent puisque l'intensité magnétique de la terre n'est pas constante. Il y a donc un grand intérêt à éliminer cette quantité, et c'est à quoi l'on parvient en combinant la boussole des tangentes avec la *bobine bifilaire*.

11. Sur la bobine bifilaire de Weber ([2]).

Nous avons vu que les courants fermés infiniment petits pouvaient être remplacés par des aimants infiniment petits de moment $M = SI$. Cette propriété peut être étendue aux courants finis dans leur action à de grandes distances, en s'appuyant sur la remarque suivante, consignée par Ampère à la page 56 de la *Théorie des phénomènes électrodynamiques :*

« Soit un circuit plan quelconque ; partageons sa surface en éléments infiniment petits par des droites parallèles coupées par un second système de parallèles faisant des angles droits avec les premières, et imaginons autour de ces aires infiniment petites des courants dirigés dans le même sens que le courant primitif. Toutes les parties de ces courants qui se trouveront suivant ces lignes droites seront détruites, parce qu'il y en aura deux de signes contraires qui parcourront la même droite, et il ne restera que les parties curvilignes de ces courants qui formeront le circuit total. »

Ainsi, un courant fermé peut être remplacé par une somme de

([1]) *Annales de Poggendorff*, t. LV, p. 32; 1842

([2]) *Electromagnetische Maasbestimmungen*, 1846, p. 16.

courants infiniment petits de surface dS, et chacun de ceux-ci par un aimant de moment IdS; le courant fermé agira donc à de grandes distances comme un aimant de moment égal à la somme de IdS, c'est-à-dire de moment SI. Un pareil courant, soumis à l'action de la terre, se comportera donc comme un aimant de moment $M = SI$, dont l'axe se confondrait avec celui du courant.

Pour réaliser cette vue théorique, M. Weber a suspendu verticalement une bobine plate au moyen de deux fils qui s'en détachent tangentiellement pour la mettre en communication avec la pile; c'est là ce qu'il appelle la *bobine bifilaire* (Bifilarrolle). Si le plan du *bifilaire* est parallèle au méridien magnétique lorsque la bobine est à l'état neutre, on le verra se tordre sous l'action de la terre dès qu'on fera passer le courant, et l'équilibre s'établira lorsque le moment du couple terrestre sera égal au moment de la torsion.

Le premier moment est facile à trouver. L'axe de la bobine, qui était d'abord perpendiculaire au méridien magnétique, se déviera d'un angle β, et sera alors à $90^\circ - \beta$ du méridien magnétique, de sorte que le moment du couple terrestre sera

$$T.SI \sin(90 - \beta) \quad \text{ou} \quad TSI \cos\beta.$$

En désignant par f le moment du couple qui tordrait le bifilaire d'un arc égal à 1, le moment de ce couple à l'équilibre serait $f\beta$ si l'on pouvait considérer le bifilaire comme un simple fil. En réalité, il est $f \sin\beta$, comme on peut s'en assurer en étudiant de près l'effet de la torsion. Les deux expressions peuvent d'ailleurs être prises l'une pour l'autre, parce que β est toujours très-petit. On aura donc, à l'équilibre,

$$TSI \cos\beta = f \sin\beta,$$

d'où

$$\operatorname{tang}\beta = \frac{TSI}{f}.$$

Le coefficient de torsion f se déterminera en faisant osciller le bifilaire lorsque la bobine est à l'état neutre, car si K est le moment d'inertie et t la durée de l'oscillation, on a la formule connue

$$f = \pi^2 \frac{K}{t^2}.$$

Nous voilà maintenant en possession de deux appareils dont l'un, la *boussole des tangentes*, nous fait connaître le rapport $\frac{I}{T}$, tandis que l'autre, la *bobine bifilaire*, nous donne le produit TI. Si en effet le même courant traverse les deux appareils, on aura

$$\frac{I}{T} = \frac{R^3}{2S} \operatorname{tang} \alpha,$$

$$IT = \frac{f}{S'} \operatorname{tang} \beta.$$

Le produit des deux équations donne I indépendamment de T :

$$I^2 = \frac{f R^3}{2 SS'} \operatorname{tang} \alpha \operatorname{tang} \beta;$$

et l'on pourrait, en les divisant, mesurer T indépendamment de I :

$$T^2 = \frac{2 f S}{R^3 S'} \frac{\operatorname{tang} \beta}{\operatorname{tang} \alpha}.$$

La combinaison des deux instruments constitue le moyen le plus parfait pour la mesure absolue des courants.

On peut encore appliquer à la bobine bifilaire la méthode des oscillations. Mettons dabord l'axe de la bobine dans le méridien magnétique, et faisons-y passer le courant de manière que sa gauche soit tournée vers le nord, la bobine sera en équilibre stable, et si on la dérange, elle oscillera autour de cette position sous l'action de la torsion et de la terre, c'est-à-dire sous l'action de la force $f + S'IT$; si t' est la durée de son oscillation, on aura

$$f + S'IT = \pi^2 \frac{K}{t'^2}.$$

Si l'on change le sens du courant, l'action de la terre change de signe, la durée de l'oscillation devient t'' et l'on a

$$f - S'IT = \pi^2 \frac{K}{t''^2}.$$

Ces deux équations nous donnent

$$S'IT = f \frac{t''^2 - t'^2}{t''^2 + t'^2},$$

et comme on connaît f, puisqu'on peut le déterminer en faisant osciller la bobine à l'état neutre, on voit qu'on a là un second moyen de déterminer le produit IT.

12. Sur l'électrodynanomètre de Weber [1]

1. *Actions réciproques des courants fermés.* — Reportons-nous à la *fig.* 1, et supposons que ab y représente l'axe de la bobine bifilaire, qui serait alors dirigé dans le méridien magnétique, et $A_1 B_1$ l'axe d'une seconde bobine fixe, perpendiculaire au premier. L'action des deux bobines sera assimilable à celle des deux aimants dans le premier cas de Gauss, et sera représentée, si les bobines sont infiniment petites, par l'expression $\frac{SI.S'I'}{r^3}$, qui devient $\frac{SS'I^2}{r^3}$, quand les deux fils sont traversés pas le même courant.

Le bifilaire se déviera d'un angle δ, et l'équilibre aura lieu sous l'action de trois forces :

	Moment.
1° L'action de la bobine fixe...	$\frac{SS'I^2}{r^3}\cos\delta$,
2° La torsion du bifilaire.....	$f\sin\delta$,
3° L'action de la terre.....	$\pm S'IT\sin\delta$,

ce qui donne l'équation

$$\frac{SS'I^2}{r^3} = (f \pm S'IT)\tang\delta.$$

On aura donc deux valeurs pour δ, suivant le signe du couple terrestre; mais ces valeurs seront en général peu différentes, parce que S'IT est toujours très-petit par rapport à f. On pourrait, dans beaucoup de cas, négliger le couple terrestre, mais comme l'étude de la bobine bifilaire isolée a mis à notre disposition deux méthodes pour déterminer le rapport $\frac{S'IT}{f}$, et comme d'ailleurs il suffit de faire osciller cette bobine pendant qu'elle est

---

[1] *Maasbestimmungen*, et *Annales de Poggendorff*, t. LXXIII, p. 193.

seule traversée par le courant pour déterminer la somme $f + S'IT$, nous la supposerons connue, et la désignant par m nous écrirons

$$r^3 \operatorname{tang} \delta = \frac{SS'I^2}{m}.$$

Si la bobine fixe avait son axe en A_2B_2 (*fig.* 1), ce serait le second cas de Gauss, et on trouverait de même

$$r^3 \operatorname{tang} \delta_2 = \frac{2SS'I^2}{m}.$$

Si les bobines ont des dimensions comparables à la distance de leurs centres, $r^3 \operatorname{tang} \delta$ ne sera plus constant, mais l'expérience prouve qu'on peut représenter ses variations par une formule empirique semblable à celle des aimants, c'est-à-dire que

$$r^3 \operatorname{tang} \delta = A + \frac{B}{r^2}.$$

A représente la valeur de $r^3 \operatorname{tang} \delta$ pour $r = \infty$, et, par conséquent, lorsqu'on connaîtra ce coefficient, on pourra écrire

$$\frac{SS'I^2}{m} = A.$$

La vérification de cette formule par l'expérience est une confirmation de ce principe fondamental d'Ampère, que les actions élémentaires de deux courants sont proportionnelles au produit de leurs intensités, et, par conséquent, au carré de cette intensité, quand les deux courants sont égaux. Weber a encore confirmé cette vérité par une seconde expérience. Il a fait passer le courant dans une troisième bobine, éloignée des deux premières, et qui agissait à distance sur un *magnétomètre* formé par un simple miroir d'acier aimanté, supporté par un fil de cocon. Le courant I, qui traversait les trois bobines produisait dans le bifilaire une déviation δ, et dans le magnétomètre une déviation δ'. La tangente de la première déviation devait être proportionnelle à I^2 et celle de la seconde à I, de sorte qu'on devait avoir, en désignant par C une constante :

$$\operatorname{tang} \delta = C \operatorname{tang}^2 \delta'.$$

Cette formule est tout à fait d'accord avec l'expérience, et cela pour toutes les valeurs de r, même lorsque, r étant nul, la bobine bifilaire est placée dans l'intérieur de la bobine fixe.

2. *Électrodynamomètre.* — C'est lorsque les bobines sont dans cette position particulière, c'est-à-dire lorsque leurs centres sont en coïncidence, que l'appareil de Weber porte plus spécialement le nom d'*électrodynamomètre.* On l'oriente de manière que la bobine mobile ait d'abord son axe dans le méridien magnétique, la bobine fixe étant à angle droit sur la première. Dès que le courant passe, la première est déviée d'un angle δ, et on a la condition d'équilibre, en désignant par C une constante,

$$CI^2 \cos\delta = (f \pm S'IT) \sin\delta = m \sin\delta,$$

d'où

$$I^2 = \frac{m}{C} \operatorname{tang} \delta.$$

Le coefficient de la tangente se déterminera en grandeur absolue, en faisant passer le courant soit à travers une *boussole des tangentes*, soit à travers une bobine agissant à distance sur un *magnétomètre*. La boussole des tangentes nous donnera, par exemple

$$I = \frac{RT}{2\pi} \operatorname{tang} \alpha,$$

d'où

$$\frac{R^2T^2}{4\pi^2} \operatorname{tang}^2 \alpha = \frac{m}{C} \operatorname{tang} \delta,$$

équation qui déterminera le coefficient $\frac{m}{C}$, qui, d'ailleurs, dans beaucoup de cas, n'a pas besoin d'être connu.

Pour faire comprendre les usages de l'électrodynamomètre, voyons comment M. Weber l'a appliqué à l'étude des courants discontinus.

3. *Mesure des courants alternatifs.* — Si l'on fait passer dans l'appareil des courants de sens contraire, l'action réciproque des deux bobines ne changera pas de signe; l'action de la terre changera, il est vrai, mais si on la suppose négligeable, comme nous l'avons dit plus haut, le bifilaire aura, dans les deux cas, la même déviation. On pourra toujours remplir cette condition soit en

diminuant l'intensité du courant, soit en écartant les fils du bifilaire, ce qui augmente son coefficient de torsion. Si alors on fait passer à travers l'électrodynamomètre une succession rapide de courants égaux et alternativement de sens contraire, tels que les courants d'induction, on observera une déviation permanente δ, et l'intensité du courant sera mesurée par la formule

$$CI^2 = m \tang \delta,$$

dans laquelle nous avons vu que le coefficient $\frac{m}{C}$ peut être déterminé en grandeur absolue.

L'électrodynamomètre est donc admirablement propre à la mesure des courants induits; c'est, pour ainsi dire, un galvanomètre dont les indications ne dépendent que de l'intensité et non du sens des courants.

4. *Mesure de l'intensité et de la durée des courants instantanés.* — Pour comprendre la solution de ce problème, il faut se rappeler quelques principes de Mécanique.

Supposons qu'un corps de masse K, suspendu à un fil vertical de longueur $l = 1$, reçoive tout à coup d'une force instantanée une vitesse horizontale V, il montera jusqu'à une hauteur $h = \frac{V^2}{2g}$, et il parcourra en conséquence sur le cercle de rayon l un arc x, qui, s'il est petit, pourra se confondre avec sa corde, de telle sorte que l'on aura

$$x^2 = 2lh = V^2 \frac{l}{g}.$$

Arrivé à cette hauteur il oscillera dans un temps $t = \pi \sqrt{\frac{g}{l}}$, et par conséquent

$$V = \pi \frac{x}{t}.$$

Si la vitesse V est communiquée par une force F agissant sur la masse K du point matériel pendant un temps très-petit θ, on a encore $V = \frac{F}{K} \theta$, et par conséquent

$$F\theta = \pi \frac{Kx}{t}.$$

Ces formules sont applicables à un pendule composé, dont le moment d'inertie serait K, car on peut le remplacer par un pendule simple, ayant une masse K placée à la distance 1 et sollicitée par la résultante F de toutes les forces appliquées aux différents points du corps.

De plus, les mêmes principes sont applicables à tous les corps qui sont sollicités comme le pendule géodésique par des forces constantes d'intensité et de direction, tels que les pendules magnétiques et électrodynamiques.

Cela posé, considérons un courant d'intensité moyenne I traversant l'électrodynamomètre pendant un temps θ très-petit, beaucoup plus petit surtout que le temps nécessaire à l'oscillation de la bobine mobile, de telle sorte que celle-ci ne se déplace pas sensiblement pendant le temps θ; elle recevra une impulsion qui lui fera parcourir un arc égal à x. La force qui l'a sollicitée a un moment égal à CI^2, c'est donc une force égale à CI^2 appliquée à la distance 1 sur une masse égale au moment d'inertie K; les formules précédentes sont donc immédiatement applicables, et l'on aura

$$CI^2\theta = \pi K \frac{x}{t}.$$

Si le même courant traverse aussi le magnétomètre, la force impulsive sera proportionnelle à I, et l'on aura

$$C'I\theta = \pi K' \frac{x'}{t'}.$$

Ces équations donneraient la solution du problème si les constantes C et C' étaient connues. Pour les déterminer on fera passer un courant continu i dans les deux appareils, on obtiendra deux déviations constantes δ et δ', et l'on aura

$$Ci^2 = m \tang \delta,$$

$$C'i = m' \tang \delta'.$$

m est le moment du couple qui fait osciller le bifilaire isolé, c'est donc $\frac{\pi^2 K}{t^2}$; m' est moment du couple qui fait osciller l'aimant seul,

c'est donc $\frac{\pi^2 K'}{t'^2}$, et par conséquent les équations d'équilibre deviennent

$$C i^2 = \frac{\pi^2 K}{t^2} \operatorname{tang} \delta,$$

$$C' i = \frac{\pi^2 K'}{t'^2} \operatorname{tang} \delta',$$

et alors l'élimination des constantes nous donnera

$$\frac{I}{i} = \frac{x}{x'} \frac{t}{t'} \frac{\operatorname{tang} \delta'}{\operatorname{tang} \delta},$$

$$\theta = \frac{1}{\pi} \frac{x'^2}{x} \frac{t'^2}{t} \frac{\operatorname{tang} \delta}{\operatorname{tang}^2 \delta'}.$$

Ainsi le problème sera résolu en faisant passer le courant instantané simultanément à travers l'électrodynamomètre et le magnétomètre, et en déterminant, dans chaque instrument, les arcs d'impulsion x et x' (¹), les durées des oscillations t et t', et les déviations δ et δ' que produirait un même courant continu. On n'a, il est vrai, que le rapport de l'intensité du courant instantané à celle du courant continu ; mais comme on sait mesurer celui-ci en grandeur absolue, on a également la mesure absolue du premier.

M. Weber a appliqué cette méthode à la détermination de la durée de la décharge d'une bouteille de Leyde, en interposant une corde mouillée dans le circuit. La durée de l'étincelle a varié de 1 à 8 centièmes de seconde, lorsque la longueur de la corde a varié de $\frac{1}{4}$ de mètre à 2 mètres, les deux quantités étant à peu près inversement proportionnelles.

13. Détermination par les courants de l'intensité horizontale absolue du magnétisme terrestre; par M. F. Kohlrausch (²).

La méthode employée par l'auteur n'est pas autre chose que

(¹) Si les arcs d'impulsion ne sont pas très-petits, il faudra les remplacer par $2 \sin \frac{1}{2} \alpha$, α étant l'angle d'impulsion.

(²) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXVIII, p. 1-11.

celle de M. Weber [1], dont la théorie a été exposée au n° 11. Elle consiste à faire passer un même courant simultanément dans une boussole des tangentes et dans une bobine bifilaire, et à observer les deux déviations α et β données par les deux instruments. Leurs tangentes font connaître le rapport $\frac{I}{T}$ et le produit IT, et on en déduit séparément I et T.

La boussole des tangentes avait deux tours de fil; $R = 401^{mm},6$, $l = 40$ ou environ $\frac{1}{10}$ de R. Le fil de suspension n'était pas tout à fait sans torsion, sa force directrice était $\frac{1}{400}$ de celle de la terre. Dans ces conditions, l'équation d'équilibre est

$$\frac{I}{T} = 31,98 \operatorname{tang} \alpha.$$

La bobine bifilaire avait un fil de 177318 millimètres qui faisait 84 tours sur un cadre de 36 millimètres de diamètre; d'où $S = 29774300$ millimètres carrés. Le moment d'inertie $K = 432331 \times 10^6$, la durée de l'oscillation $t = 33'',80$; d'où $f = 37344 \times 10^5$. L'équation d'équilibre est donc

$$IT = 125,55 \operatorname{tang} \beta.$$

Les angles α et β se mesuraient par la méthode de la réflexion sur des échelles éloignées d'environ 4 mètres. Voici deux observations faites avec un élément de Grove :

α	β	I	T
$3^\circ.33',20$	$3^\circ.\ 5',78$	3,6717	1,8488
1.48,65	1.34,80	1,8704	1,8499
		Moy.	1,8493

L'intensité horizontale, calculée pour ce même jour, 23 octobre 1860, par la formule des variations séculaires [2], a été trouvée égale à 1,8452, nombre qui diffère très-peu du précédent. Cet accord peut être regardé comme une confirmation de l'exactitude de la méthode employée.

---

(1) *Résultats des observations magnétiques*, 1840, p. 93.

(2) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXVIII, p. 173.

M. Kohlrausch va plus loin, et à cause de la facilité de la méthode de Weber, il propose de la substituer à celle de Gauss qui est beaucoup moins expéditive. Mais ceci n'est pas une question de vitesse seulement, et il est facile de voir que, dans la première méthode, les coefficients des équations sont nombreux et difficiles à bien déterminer, et qu'en somme, au lieu de s'en servir pour déterminer T, on ferait mieux de déterminer ces coefficients eux-mêmes au moyen d'une bonne valeur de T mesurée par la méthode si simple de Gauss, qui ne me paraît pas près d'être détrônée.

14. Sur l'extension de la loi d'Ohm aux électrolytes, et sur une détermination numérique de la résistance de l'acide sulfurique au moyen des courants alternants; par MM. F. Kohlrausch et A. Nippoldt (1).

La résistance propre des électrolytes se complique des phénomènes de polarisation qui accompagnent le plus souvent l'électrolysation. Pour déterminer le premier élément, il faut se mettre à l'abri de l'influence du second, ce qui présente de grandes difficultés. Les auteurs ont pensé à lever ces difficultés en faisant passer à travers les liquides des courants induits alternativement de sens contraire. Cette méthode n'est pas nouvelle; elle a déjà été employée par MM. de la Rive, Lenz, Poggendorff et Vorseelmann de Heer (2), et il a été prouvé que la polarisation n'était pas complétement détruite par ce moyen. Mais on peut espérer d'arriver à l'annuler complétement en diminuant la durée des courants alternatifs, ce qui diminue l'effet électrolytique perturbateur, et en augmentant l'étendue des électrodes, ce qui diminue la densité du courant, et, par suite, la polarisation qui lui est à peu près proportionnelle. On reconnaissait que ce but était atteint lorsque la résistance du liquide suivait les lois d'Ohm, c'est-à-dire lorsque cette résistance pouvait être remplacée par celle du fil d'un rhéostat métallique, quelle que fût l'intensité.

Pour appliquer cette méthode, trois appareils sont indispensables : un appareil d'induction qui donne des courants alternativement de sens contraire; un appareil de mesure qui permette de comparer ces courants, et enfin un rhéostat.

---

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXVIII, p. 280-299 et 370-390.
(2) *Annales de Poggendorff*, t. XLV et LIV, XLVIII, LII, LIII.

On a choisi pour appareil d'induction la *sirène* de Weber et R. Kohlrausch [1]. C'est une sirène ordinaire dont le plateau mobile est en acier et aimanté. Cet aimant tourne dans l'intérieur d'un multiplicateur rectangulaire semblable à celui des galvanomètres ordinaires, et sa rotation produit dans le fil du multiplicateur des courants induits qui changent de sens à chaque demi-révolution.

Pour mesurer ces courants alternatifs, il n'y a pas de meilleur instrument que le *dynamomètre bifilaire* de Weber, dont la théorie a été exposée au n° 12. Sa déviation δ est proportionnelle au carré de l'intensité des courants induits qui le traversent, et ceux-ci varient avec la vitesse de rotation du plateau de la sirène, vitesse qui peut être mesurée d'après le son produit. Lorsque, pour toutes les vitesses de la sirène, la résistance de la colonne liquide pouvait être remplacée par celle d'une même longueur de fil du rhéostat, cela prouvait que la polarisation avait disparu, et que le rhéostat mesurait bien la résistance propre du liquide. Or, c'est ce qui avait toujours lieu lorsque les électrodes avaient de grandes dimensions (2900 millimètres carrés).

Dans ces expériences la vitesse du plateau a varié de 2,3 à 76,9 tours par seconde, la force électromotrice du courant induit a varié en conséquence de $\frac{1}{74}$ à $\frac{1}{2}$ de celle d'un élément de Grove. Les auteurs ont voulu opérer sur des courants plus faibles. Ils ont employé les courants thermo-électriques produits par un élément fer-cuivre, qui donne pour 1 degré de différence de température une force électromotrice égale à $\frac{1}{125000}$ de celle de Grove, cette différence n'ayant pas, dans leurs expériences, dépassé 4 degrés. Ce courant traversait une dissolution de sulfate de zinc de 83 millimètres de longueur sur 2400 millimètres carrés de section; il fallait, pour le mesurer, remplacer le dynamomètre par un galvanomètre très-sensible. Dans ces expériences, la force électromotrice descendit jusqu'à $\frac{1}{429000}$ de Grove, et le liquide suivit, dans tous les cas, la loi d'Ohm.

Le Mémoire est terminé par une détermination de la résistance de l'eau acidulée par l'acide sulfurique à différents degrés de con-

---

[1] *Mémoires de la Société royale de Saxe*, t. VI, p. 699.

centration. En ramenant toutes les expériences à la même température, ils ont dressé le tableau suivant dans lequel les résistances sont exprimées en unités Siemens, c'est-à-dire comparées à celle d'une colonne de mercure à zéro, de 1 mètre de longueur et de 1 millimètre carré de section :

Densité à 18°,5.	Contenance p. 100 en SO^4H.	Résistance à 22°. $Hg = 1$.	Diminution pour 1°.
0,9985	0,0	744807	0,47 p. 100.
1,0	0,2	464170	0,47
1,0504	8,3	34461	0,65
1,0989	14,2	18909	0,65
1,1431	20,2	14961	0,80
1,2045	28,0	13107	1,32
1,2631	35,2	13106	1,26
1,3163	41,5	14258	1,41
1,3597	46,0	15731	1,67
1,3994	50,4	17691	1,58
1,4482	55,2	20755	1,42
1,5026	60,3	25523	1,79
1,8380	100,0	78742	2,66

Les résistances inscrites dans ce tableau sont corrigées d'une erreur de 0,2 pour 100 signalée à la fin du Mémoire. Elles peuvent être représentées par une courbe très-régulière qui a une ordonnée minimum, lorsque la densité de la dissolution est 1,233. L'eau acidulée qui contient 31,6 pour 100 d'acide monohydraté est donc celle qui offre la plus petite résistance au passage du courant. Le coefficient de réduction avec la température est supposé constant, quoique cette constauce n'ait été démontrée directement que pour les dissolutions de sulfate de zinc ; il ne faut donc pas appliquer ce coefficient à de grandes variations de température.

15. **Recherches expérimentales sur l'influence de la chaleur sur la force électromotrice; par M. L. Bleekrode** (1).

Cette question a déjà fait l'objet des recherches de plusieurs physiciens. On n'a jusqu'ici étudié que trois cas. On mettait en

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXVIII, p. 571-604.

contact : 1° des métaux avec des acides; 2° des dissolutions salines entre elles; 3° des métaux avec leurs dissolutions salines.

Faraday a commencé cette étude en 1840 ([1]). Il chauffait l'une des branches d'un tube en U contenant un acide dans lequel il plongeait deux fils métalliques identiques. Le courant était fort quand le métal était attaquable, faible quand on employait l'or ou le platine : dans ce dernier cas Faraday considérait le courant comme thermo-électrique.

Wild ([2]) expérimenta sur des liquides en contact entre eux. Il considéra encore le courant comme thermo-électrique; mais il essaya en vain de reproduire, avec les liquides, les phénomènes de Peltier. (*Voir* notre dernière *Revue*, n° 15.)

Lindig ([3]) mettait en contact deux électrodes du même métal avec la dissolution de ce métal ; il s'est borné au zinc et au cuivre, parce qu'il se proposait de rechercher si la force électromotrice de la pile de Daniell varie avec la température.

M. Bleekrode a varié beaucoup ces expériences. Il plongeait deux électrodes du même métal dans deux vases contenant un sel de ce métal, réunis par un siphon. L'un de ces vases était maintenu à une température à peu près constante, tandis que l'autre, placé dans une étuve, était échauffé progressivement. Les électrodes étaient réunies par un circuit renfermant d'abord une bobine de résistance destinée à rendre insensibles les variations de la conductibilité du liquide par la chaleur, et, en second lieu, un galvanomètre à miroir, dont les déviations, ne dépassant jamais 3 degrés, mesuraient directement les intensités. Comme la résistance du circuit restait sensiblement constante, ces déviations étaient aussi proportionnelles aux forces électromotrices.

Le Mémoire de M. Bleekrode est très-riche en résultats numériques. Ces résultats sont réunis dans vingt et un tableaux, dont la plupart sont représentés par des courbes. Quelques-unes de ces courbes ne s'éloignent pas beaucoup de la ligne droite, de sorte que la force électromotrice est proportionnelle à la différence des

---

([1]) *Annales de Poggendorff*, t. LIII, p. 316. — *Philosophical Transactions*, 1840.

([2]) *Annales de Poggendorff*, t. CIII, p. 353; 1858.

([3]) *Annales de Poggendorff*, t. CXXIII, p. 1; 1868.

températures : c'est ce qui arrive, par exemple, pour le cuivre dans le sulfate ou l'azotate de cuivre, et pour le zinc amalgamé dans le sulfate ou le chlorure de zinc; mais il en est rarement ainsi.

En général, le courant va à travers le siphon du vase froid au vase chauffé, excepté pour l'argent plongeant dans l'acétate ou dans l'azotate d'argent, où il est de sens contraire.

Les cas les plus curieux sont ceux dans lesquels le courant change de signe. L'auteur en signale trois. Quand le zinc amalgamé plonge dans une dissolution de cyanure double de zinc et de potassium, le courant est d'abord positif ou va du froid au chaud, puis il change de signe quand la différence des températures dépasse 30 degrés; il en est de même à 53 degrés pour l'argent dans le cyanure double d'argent et de potassium. Le plomb dans l'azotate de plomb est encore plus singulier : le couple est d'abord négatif, le courant va du chaud au froid, puis il change de signe quand la différence de température dépasse 21 degrés, pour changer encore une fois et redevenir négatif quand cette différence atteint 51 degrés.

Il ne faut pas attacher trop d'importance aux déterminations numériques des forces électromotrices, car les liquides changent de composition sous l'action du courant lui-même, et il se produit bientôt d'autres courants qui se superposent au premier et qui proviennent de l'hétérogénéité des dissolutions dans lesquelles plongent les électrodes. Le phénomène est surtout remarquable avec l'argent plongeant dans l'azotate d'argent. Quoique le courant aille, dans ce cas, du chaud au froid, il se produit, dans le vase chauffé, de l'acide libre en même temps qu'il se dépose de l'argent métallique en partie noir, en partie cristallisé sous forme arborescente.

IV. — Acoustique.

(Analyse faite par M. Terquem.)

16. **Sur l'étouffement des sons des corps solides par leur résistance interne; par M. Warburg** [1].

(Expériences faites dans le laboratoire de M. Magnus.)

Les sons produits par les corps solides s'éteignent peu à peu, quand ces corps, une fois ébranlés, sont abandonnés à eux-

---

[1] *Annales de Poggendorff*, t. CXXXIX, p. 89-104.

mêmes. Cela tient à la communication du mouvement vibratoire à l'air ambiant et aux supports, et aussi à l'action de certaines forces moléculaires internes; M. Warburg leur a donné le nom de *résistance interne* des corps solides. Dans la première Partie de ce travail l'auteur cherche à démontrer que, suivant l'opinion exprimée par Helmholtz, les sons élevés sont éteints plus vite que les sons graves; dans la seconde Partie il cherche à en trouver la cause.

I. L'auteur prit, comme corps sonore, une boîte à musique, produisant à la fois des sons graves et élevés; elle était renfermée dans une enveloppe de caoutchouc suspendue par des fils au fond d'un sac cylindrique en caoutchouc, rempli d'eau, suspendu lui-même dans un cylindre de verre plus large; les parois du sac étaient retournées sur les bords du vase de verre, de manière à fermer complétement l'espace annulaire qui séparait les deux vases. Le son de la boîte à musique ne pouvait nullement être entendu; les vibrations communiquées à l'eau étaient transmises aux parois flexibles du sac de caoutchouc et de là à l'air renfermé entre les deux vases, mais ne pouvaient arriver à l'air ambiant ni par les parois rigides du vase extérieur, ni par la surface de l'eau. A la boîte, on fixait une des extrémités de la tige que l'on voulait expérimenter, l'autre extrémité aboutissant directement à l'oreille.

Avec une tige de caoutchouc de 460 millimètres de long et de 6 millimètres de large, on n'entend que les notes graves de l'accompagnement, et nullement les notes élevées. Avec des tiges de bois, d'acier, de verre, de plomb, de cire de mêmes dimensions, on entendit tous les sons, les plus élevés comme les plus graves; mais avec un fil de plomb de 11 mètres de long et de $1^{mm},5$ de diamètre, on cessa d'entendre les sons élevés. En employant des cordes de chanvre ou de caoutchouc, il fallut les tendre fortement pour entendre les sons élevés aussi bien que les graves. L'auteur rapproche de ces faits la propriété dont jouissent les tubes de caoutchouc de pouvoir moins bien servir à la propagation des sons élevés que des sons graves, comme cela arrive avec les tiges pleines: l'étouffement des sons élevés se produit plus vite avec les tubes larges qu'avec des tubes étroits. Voici comment l'auteur explique ce fait : « Les parois mobiles, réfléchissant mal le son, vibrent transversalement sous l'influence des vibrations

de l'air placé à l'intérieur; ces vibrations transversales du caoutchouc s'affaiblissent en se propageant, et plus pour les sons élevés que pour les graves; par suite, dans le système ainsi formé, les sons élevés se perdent plus vite que les sons graves. »

Cette explication laisse beaucoup à désirer et me semble devoir être remplacée par la suivante. Chaque tranche d'air cède sa force vive actuelle à la tranche suivante et aux parois du tube, et le son s'affaiblit d'autant plus que les parois absorbent une portion plus notable de cette force vive Or, comme l'amplitude vibratoire est plus considérable pour les sons graves que pour les sons élevés, même pour une intensité apparente moins considérable, on comprend que les sons élevés puissent perdre une plus grande partie de leur intensité primitive dans leur propagation; tout porte à croire, en effet, que l'intensité de la perception varie plus vite avec l'amplitude des oscillations pour les sons élevés que pour les sons graves. Ces expériences de M. Warburg reposent en partie sur l'inégale perception des sons de diverses hauteurs, avec des amplitudes différentes, et c'est là un des points les plus obscurs de la physiologie de l'organe de l'ouïe.

II. Pour trouver la raison pour laquelle cette résistance interne agit plus énergiquement sur les sons élevés que sur les sons graves, M. Warburg a fait osciller des fils, en y suspendant un petit aimant horizontal dont on faisait varier la force directrice à l'aide d'un autre aimant placé dans le voisinage. Coulomb, que ne cite pas M. Warburg, avait déjà constaté l'existence de cette diminution des amplitudes dans la torsion des fils (*Physique* de Biot, p. 502). Le procédé de M. Warburg présente cet avantage que, par suite de l'action plus ou moins grande de l'intensité du magnétisme de l'aimant, on peut faire varier la durée des oscillations, sans rien changer au fil, ce que l'on ne peut faire quand la seule force qui agit est la torsion du fil. Comme dans la plupart des expériences analogues, M. Warburg a constaté que la durée des oscillations est indépendante de l'amplitude, et que ces amplitudes mêmes décroissent en progression géométrique quand les temps augmentent suivant une progression arithmétique. Donc les amplitudes peuvent être représentées par la formule

$$x = Ae^{-\varepsilon t}.$$

La quantité ε peut servir de mesure à la résistance intérieure, puisque le moment d'inertie du corps en mouvement reste constant.

M. Warburg a répété les mêmes expériences dans le vide et dans l'air, afin de connaître l'effet dû aux deux causes qui tendent simultanément à diminuer les amplitudes. Il a ainsi reconnu que dans le vide, pour un même fil, *les oscillations les plus lentes sont étouffées plus vite que les rapides.*

En observant les oscillations dans l'air et en retranchant du coefficient ε ainsi obtenu celui qui est relatif au mouvement dans le vide, on reconnait que la force retardatrice de l'air est plus considérable pour les oscillations rapides que pour les oscillations lentes, ce qui était facile à prévoir.

Enfin M. Warburg a constaté que la résistance interne augmente à mesure que diminue la longueur du fil.

Voici comment M. Warburg conclut de ces expériences la propriété, dont jouissent les corps mous principalement, d'étouffer plutôt les sons élevés que les sons graves, comme l'ont démontré les expériences dans la première Partie de ce travail.

Les longueurs d'onde correspondant aux sons élevés sont plus courtes que celles qui correspondent aux sons graves, et, d'après ces dernières expériences sur la torsion, *dans les ondes plus courtes* (*à égalité de durée des vibrations*) *il se développe une plus grande force d'étouffement que dans les grandes.*

De plus, dans les corps où la vitesse de propagation du son est relativement faible, les ondes seront plus courtes, et par suite le coefficient d'étouffement plus fort.

Dans tout cela, M. Warburg ne tient pas compte des amplitudes différentes des sons élevés et des sons graves: la même diminution proportionnelle d'amplitude d'un son élevé et d'un son grave pourrait rendre le premier non perceptible, tandis que le dernier continuerait à être entendu.

17. Sur la propagation du son dans les tuyaux; par M. Ad. Seebeck [1].

Il est reconnu que la vitesse du son se propageant dans un tuyau est moindre qu'à l'air libre, et d'autant moindre que le

---

[1] *Annales de Poggendorff*, t. CXXXIX, p. 104-132.

tuyau est plus petit [1]. Kirchhoff a donné, pour la vitesse du son la formule suivante :

$$V = A\left(1 - \frac{K}{2r\sqrt{n\pi}}\right),$$

où A est la vitesse à l'air libre,

r le rayon du tube,

n le nombre de vibrations,

K une constante dépendant de la conductibilité calorifique et du frottement; cette formule est la même que celle qu'a donnée Helmholtz, sauf la signification de la constante K.

La méthode employée par Sèebeck ne diffère pas notablement de celle dont s'est servi Schneebeli pour vérifier la formule de Helmholtz, et dont il a déjà été rendu compte dans ces *Annales* [2].

L'appareil employé était formé d'un tube horizontal fermé, vers une de ses extrémités, par un piston mobile; près de l'autre se trouvait soudé un tube latéral très-étroit auquel était adapté un tube de caoutchouc communiquant avec l'oreille. On produisait un son devant l'ouverture du tube à l'aide d'un diapason fixé horizontalement à une pièce de bois isolée par des supports en caoutchouc. Pour que l'oreille entende distinctement le son produit par le diapason, il faut qu'à la jonction du gros tube, fermé par le piston, et du petit tube latéral communiquant avec l'oreille, se trouve un nœud, dû à la coexistence des ondes directes et réfléchies contre ce piston; s'il s'y produit un ventre, le son perçu par l'oreille aura son intensité minima; c'est ce caractère qu'on apprécie, et l'on sait alors que la distance du piston à l'ouverture de ce petit tube est égale à $\frac{\lambda}{4}$, ou en général à $(2n+1)\frac{\lambda}{4}$, λ étant la longueur de l'onde du son produit; de là on déduit la vitesse du son par la formule $V = n\lambda$, n étant le nombre de vibrations du son correspondant. Le tube était ébranlé dans toute sa section, ce que suppose la formule de Kirchhoff, sauf pour les plus gros tubes employés. Les observations étaient ramenées à

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XV, p. 487 et 492.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVII, p. 512.

zéro, à l'aide de la formule $\lambda_0 = \frac{\lambda_1}{\sqrt{1+\alpha t}}$, en observant au commencement et à la fin de chaque série d'observations un thermomètre placé dans le voisinage; enfin, on desséchait auparavant l'air du tube avec du chlorure de calcium. Seebeck se servit de quatre diapasons de König, donnant les sons ut_4, sol_3 mi_3, ut_2, dont les nombres de vibrations étaient 512, 384, 320, 256. Il a trouvé les résultats suivants :

Diamètre.	Diapasons.			
$2r$.	$ut_3 = 256$.	$mi_3 = 320$.	$sol_3 = 384$.	$ut_4 = 512$.
mm		m	m	m
3,4		317,26	318,86	322,98
9	m 325,63	327,22	327,68	328,44
17,5	327,82	329,24	329,86	330,92
29	324,54	325,36	326,72	326,10

La vitesse du son diminue donc avec le diamètre du tube, sauf pour le plus large ($2r = 29$ millimètres), ce que Seebeck attribue à ce qu'il n'était plus ébranlé à pleine section; il se peut aussi dans les tubes larges que le mouvement des molécules gazeuses ne soit plus bien parallèle à leur axe. En adoptant pour la vitesse a du son à l'air libre le nombre $332^m,77$, résultat des déterminations de Moll et Van Beek, Seebeck a calculé la différence $A - V$; d'après la formule de Kirchhoff, on doit avoir

$$A - V = A \cdot \frac{K}{2r\sqrt{n\pi}},$$

et, par suite, pour le même son et divers tubes, on aura

$$(A - V_1) \times 2r_1 = (A - V_2) \times 2r_2,$$

égalité à laquelle satisfont les déterminations de Seebeck, sauf pour le plus gros tube ($2r = 29$ millimètres). Mais on trouve aussi que $(A - V)\sqrt{n}$, pour la même valeur de r, n'est plus constant; Seebeck a reconnu, au contraire, que le produit $(A - V)n^{\frac{3}{2}}$ l'était sensiblement, et que par suite la diminution de vitesse du son dans un tube varie en raison inverse de la puissance $\frac{3}{2}$ du nombre de vibrations du son correspondant.

Seebeck a fait, en outre, quelques recherches en recouvrant les parois internes de ses tubes de diverses substances, d'une feuille de cuivre, de flanelle, et il a constaté une notable diminution dans la vitesse du son, qui, dans le dernier cas, tombe à $281^{m},7$. Ces expériences laissent cependant à désirer, parce que le tube n'était pas complétement revêtu à l'intérieur; une légère fente avait été ménagée pour observer la position du piston : n'aurait-on pas pu déterminer aussi exactement la position de ce dernier à l'aide de la tige qui servait à le manier?

18. Sur les vibrations des lames d'air correspondant à celles des plaques; par M. H. Vierth (1).

On se rappelle le procédé employé par M. Kundt pour mettre des lames d'air en vibration (2). M. Vierth opère encore plus simplement.

Deux plaques sont disposées parallèlement l'une au-dessus de l'autre à une distance de 1 millimètre et réunies, en leur centre, par un disque de liége. La plaque inférieure est saupoudrée de sable blanc très-fin, la plaque supérieure est saupoudrée de sable ordinaire. En faisant vibrer celle-ci, on y produit les figures de Chladni, et, en l'enlevant, on aperçoit sur la seconde une figure tout autre, correspondant aux mouvements vibratoires que la plaque supérieure communique à la couche d'air placée entre les deux.

Les vibrations de la lame d'air, correspondant à celles de la plaque vibrante qui la met en mouvement, ne paraissent pas essentiellement différentes de celles qu'a observées Faraday en mettant du lycopode sur une plaque vibrante. En tous cas, elles n'ont rien de commun avec celles de M. Kundt, puisque celui-ci prétend obtenir des lames d'air vibrant par elles-mêmes, indépendantes des plaques qui les limitent : il faut convenir, du reste, que ses expériences ne démontrent pas nécessairement l'existence réelle de ce genre de vibrations.

---

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXVIII, p. 560-563.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVIII, p. 473.

TABLE DES MATIÈRES.

TOME XIX (4e SÉRIE).

Pages.

Mémoire sur le travail intérieur dans les gaz; par M. ACHILLE CAZIN (*Pl. I*) 5

Dosage du carbone dans la fonte, le fer et l'acier; par M. BOUSSINGAULT 78

Mémoire sur la température des flammes et la dissociation; par M. E. VICAIRE 118

De la migration de l'azote dans la fabrication du sucre de betterave; par M. ADOLPHE RENARD 158

Nouvelles recherches cristallographiques et optiques sur la forme clinorhombique du wolfram; par M. DES CLOIZEAUX. 168

Note sur la véritable nature de l'Esmarkite; par M. DES CLOIZEAUX 176

De la phosphorescence des gaz raréfiés après le passage de la décharge électrique; par M. ÉDOUARD SARASIN 180

Observations sur la Notice de M. Sarasin relative à la phosphorescence des gaz raréfiés; par M. A. DE LA RIVE 191

Détermination simultanée du carbone, de l'hydrogène et de l'azote dans l'analyse élémentaire des matières organiques; par M. TH. SCHLOESING 192

Régulateur du chauffage par le gaz, à l'usage des laboratoires; par M. TH. SCHLOESING 205

Des effets du mouvement sur le ton des vibrations sonores et sur la longueur d'onde des rayons de lumière; par M. H. FIZEAU 211

Recherches sur le camphre et quelques-uns de ses dérivés; par M. HENRY BAUBIGNY 221

Nouvelle théorie des actions électrodynamiques; par M. REYNARD 272

Analyse de l'émeraude Morallon, des mines de Muso (Nouvelle-Grenade); par M. JOS. BOUSSINGAULT 328

— Note de M. DES CLOIZEAUX 333

Recherches sur les combinaisons du silicium avec les radicaux alcooliques; par MM. C. FRIEDEL et J.-M. CRAFTS 334

Pages.

Sur le phosgène gazeux et liquide; par MM. A. Emmerling et B. Lengyel. (Extrait par M. Ad. Wurtz.) 367

Recherches expérimentales et théoriques sur les figures d'équilibre d'une masse liquide sans pesanteur (9e, 10e, 11e et dernière série); par M. J. Plateau 369

Lettre de M. Morren à MM. les Rédacteurs des *Annales de Chimie et de Physique* 390

Recherches sur les états du carbone; par M. Berthelot... 392

Sur l'oxydation des carbures d'hydrogène; par M. Berthelot. 427

Nouvelle synthèse du phénol; par M. Berthelot..... 429

Action de l'hydrate de potasse sur les dérivés sulfuriques des carbures d'hydrogène; par M. Berthelot 431

Nouvelle synthèse de l'acide acétique par l'acétylène; par M. Berthelot 435

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER;

Par M. Wurtz.

Sur l'éthylate de sodium et de potassium; par M. J.-A. Wanklyn... 437

Sur une nouvelle série de combinaisons organométalliques; par M. J.-A. Wanklyn..... 438

Sur les dérivés du propane (hydrure de propyle); par M. C. Schorlemmer..... 439

Sur la combinaison sulfurée correspondante à l'urée; par M. J.-E. Reynolds..... 441

Sur l'urée hydroxylique; par MM. W.-F.-C. Dresler et R. Stein.... 445

Sur l'acide oxalohydroxamique; par M. H. Lossen..... 448

Sur quelques nouveaux dérivés du mésitylène; par MM. R. Fittig et S. Hoogewerff..... 450

Sur les relations qui existent entre l'amylène et l'essence de térébenthine; par MM. A. Bauer et E. Verson..... 455

Action de l'acide hypochloreux sur le butylène; par M. A. Lieben. . 458

Sur quelques propriétés de l'acide fluorhydrique; par M. Gore..... 460

Sur un nouveau mode de formation des nitroprussiates; par M. G. Staedeler..... 460

Faits pour servir à l'histoire de l'aldéhyde anisique; par M. Arnold Rossel 466

REVUE DES TRAVAUX DE PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER;

Par M. Bertin.

Sur l'émission, l'absorption et la réflexion des rayons de chaleur à basse température; par M. Magnus..... 471

Sur la diathermansie du sel gemme et de la sylvine; par M. Knoblauch. 473

Influence du poli sur le pouvoir émissif; par M. Magnus..... 474

Pages.

Diathermansie d'une série de substances pour la chaleur obscure; par M. C. Schultz-Sellack 475
Sur les retards d'ébullition (troisième Mémoire); par M. Krebs 477
Sur la conductibilité des corps organisés par la chaleur; par M. B. Greiss 479
Sur le déplacement de la lueur négative dans le vide; par M. Poggendorff 479
Sur une simplication de la machine de Holtz; par M. Poggendorff ... 480
Actions réciproques des aimants et mesure absolue des forces magnétiques; par Gauss 483
Mesure absolue des courants. Boussole des tangentes 488
Sur la bobine bifilaire de Weber 493
Sur l'électrodynamomètre de Weber 496
Détermination par les courants de l'intensité horizontale absolue du magnétisme terrestre; par M. F. Kohlrausch 501
Sur l'extension de la loi d'Ohm aux électrolytes, et sur une détermination numérique de la résistance de l'acide sulfurique au moyen des courants alternants; par MM. F. Kohlrausch et A. Nippoldt ... 503
Recherches expérimentales sur l'influence de la chaleur sur la force électromotrice; par M. L. Bleekrode 505
Sur l'étouffement des sons des corps solides par leur résistance interne; par M. Warburg 507
Sur la propagation du son dans les tuyaux; par M. Ad. Seebeck 510
Sur les vibrations des lames d'air correspondant à celles des plaques; par M. H. Vierth 513

Table des Matières du tome XIX (4e série) 514

PLANCHES.

Pl. I. — Mémoire sur le travail intérieur dans les gaz.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME DIX-NEUVIÈME (4e SÉRIE).

ERRATA DU TOME XVIII.

Page 452, lignes 28 et 32, *au lieu de* $\frac{D}{N}$, *lisez* $\frac{N}{D}$.

Page 457, dernière ligne, *au lieu de* $R + a + b$, *lisez* $R + r + a + b$.

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Rue de Seine-Saint-Germain, 10, près l'Institut.